

**ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»**

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ И ТЕХНОЛОГИИ СОЗДАНИЯ И ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ

**Сборник научных трудов
В 2 книгах**

Книга 2

Минск
ФТИ НАН Беларуси
2025

**PHYSICAL-TECHNICAL INSTITUTE OF THE NATIONAL
ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS, STATE SCIENTIFIC INSTITUTION**

**ADVANCED METHODS AND TECHNOLOGIES
OF MATERIALS DEVELOPMENT AND PROCESSING**

**Collection of scientific papers
In 2 volumes**

Volume 2

Minsk
PTI NAS Belarus
2025

УДК [621.7+621.9](082)

ББК 30.61я.43

С56

Редакционная коллегия:

В. Г. Залесский (гл. ред., д. ф.-м. н.),

И. П. Смягликов (зам. гл. ред., к. т. н.), А. В. Басалай (к. т. н.),

А. В. Белый (академик НАН Беларуси),

А. Т. Волочко (д. т. н.), В. А. Зеленин (д. т. н.),

А. С. Калиниченко (д. т. н.), В. В. Клубович (академик НАН Беларуси),

В. А. Кукареко (д. ф.-м. н.), А. П. Ласковнев (академик НАН Беларуси),

С. Д. Латушкина (к. т. н.), Ф.И. Пантелеенко (чл.-кор.),

И. Л. Поболь (д. т. н.)

С 56 **Современные** методы и технологии создания и обработки материалов:
Сб. науч. тр. В 2 кн. Книга 2 / редкол.: В. Г. Залесский (гл. ред.) [и др.]. —
Минск : ФТИ НАН Беларуси, 2025. — 269с. : ил.
ISBN 978-985-6441-78-6

В издании приведены научные и практические результаты работ, выполненных отечественными и зарубежными учеными, молодыми сотрудниками, аспирантами, специалистами промышленных предприятий и производственных компаний в области материаловедения, инженерии поверхности, исследования и создания новых методов синтеза, модификации, упрочнения, испытания материалов различного функционального назначения. Сборник состоит из 2 книг и включает более 60 статей. Издание рассчитано на ученых и специалистов профильных научно-исследовательских институтов, предприятий, аспирантов, студентов высших учебных заведений.

УДК [621.7+621.9](082)

ББК 30.61я.43

ISBN 978-985-6441-80-9 (кн. 2)

ISBN 978-985-6441-78-6

©ФТИ НАН Беларуси, 2025

ПРЕДИСЛОВИЕ

Развитие науки и технологий неразрывно связано с созданием и обработкой новых материалов, которые являются основой для инноваций в таких областях, как машиностроение, электроника, энергетика и медицина. Исследования в этой сфере направлены на повышение эффективности, долговечности и функциональности материалов, что способствует технологическому суверенитету. Сборник научных трудов «Современные методы и технологии создания и обработки материалов» объединяет ключевые работы, отражающие многогранность и актуальность исследований в области материаловедения и смежных дисциплин. Он отражает современные тенденции и инновации, предлагая читателю актуальные научные и практические решения. Мы надеемся, что это издание станет полезным ресурсом для исследователей, инженеров и студентов, а также послужит стимулом для дальнейших научных работ и сотрудничества.

Сборник входит в Перечень научных изданий Республики Беларусь для опубликования результатов диссертационных исследований, а также включен в Российский индекс научного цитирования.

Редакционная коллегия выражает глубокую благодарность всем авторам и рецензентам статей за их вклад в подготовку издания.

СПЕЧЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВОЛОКОН С ВЫСОКОПРОНИЦАЕМОЙ СИСТЕМОЙ ТРАНСПОРТНЫХ ПОР

С. М. Азаров, А. А. Дробыш, Е. И. Михасик

Белорусский национальный технический университет,
г. Минск, Республика Беларусь

Исследованы особенности спекания тугоплавких неметаллических волокон при создании спеченных материалов с высокопроницаемой системой транспортных пор. Определены особенности структурной модели, описывающей формирование жесткой системы транспортных пор спеканием волокон тугоплавких неметаллических соединений.

Ключевые слова: пористые керамические материалы, тугоплавкие неметаллические волокна, жидкая фаза, гранулирование, смачивание

SINTERED MATERIALS BASED ON REFRACTORY NON-METALLIC FIBERS WITH A HIGHLY PERMEABLE SYSTEM OF TRANSPORT PORE

S. M. Azarau, A. A. Drobysch, E. I. Mihasik

Belarusian National Technical University,
Minsk, Republic of Belarus

The features of sintering of refractory non-metallic fibers in the creation of sintered materials with a highly permeable system of transport pores are investigated. The features of the structural model describing the formation of a rigid system of transport pores by sintering of refractory nonmetallic fibers have been determined.

Keywords: porous ceramic materials, refractory non-metallic fibers, liquid phase, granulation, wetting

e-mail: azarov@bntu.by

АКТУАЛЬНОСТЬ

Фильтрующие материалы в зависимости от назначения и величин входной и выходной концентраций улавливаемой дисперсной фазы в потоке сжатого воздуха условно делятся на три класса:

Материалы для тонкой очистки, предназначенные для улавливания с высокой эффективностью (обычно $> 99\%$) в основном субмикронных частиц из промышленных газов и воздуха при низкой входной концентрации дисперсной фазы ($< 1 \text{ мг/м}^3$) и малой скорости фильтрования ($< 0,1 \text{ м/с}$). Такие материалы применяют для улавливания особо токсичных частиц, а также для ультратонкой очистки воздуха при проведении некоторых технологических процессов. Обычно такие материалы не подвергаются регенерации.

Материалы для очистки атмосферного воздуха (воздушные фильтры), используемые в системах приточной вентиляции и кондиционирования воздуха. Они рассчитаны на работу при концентрации пыли $< 50 \text{ мг/м}^3$, часто при высокой скорости фильтрования (до $2,5\text{--}3 \text{ м/с}$).

Материалы для очистки промышленных потоков воздуха, применяемые в основном для удаления из сжатого воздуха дисперсной фазы с высокой концентрацией (до 60 г/м^3).

Традиционно фильтрующие материалы 2 класса (для очистки атмосферного воздуха) применяются в устройствах, работающих в режиме вентиляционных систем (избыточное давление не превышает $0,15 \text{ МПа}$) и устройствах, обеспечивающие работу пневматического оборудования (избыточное давление $\leq 2,5 \text{ МПа}$).

Основные проблемы заключаются в недостаточной эффективности фильтрации, снижении срока службы за счет засорения фильтрующих материалов, и как следствие, в увеличении энергозатрат. К тому же традиционные тканые фильтрующие материалы в условиях скоростей потоков воздуха выше 2 м/с не задерживают частицы менее 10 мкм с достаточной эффективностью.

Для устранения названных проблем перспективна замена традиционных фильтрующих материалов на керамические материалы на основе тугоплавких неметаллических волокон с высокопроницаемой системой транспортных пор, характеризующихся пористостью более 70% . Сочетание высокой пористости и размеров пор менее 10 мкм с гладкой арочной структурой фильтрующего материала создают условия реализации высокого качества очистки и достаточной производительности, с возможностью регенерации обратным потоком сжатого воздуха.

Интерес к использованию тугоплавких неметаллических волокон на основе SiO_2 (Е-стекла) основан на возможности формирования пористой волокнистой матрицы, обладающей высокой воздухопроницаемостью и меньшей температурой спекания на $250\text{--}350$ градусов по сравнению с порошками Al_2O_3 , ZrO_2 и др., что делает такие материалы экономически привлекательными [1]. Одним из основных ограничений при формировании жесткой высокопроницаемой матрицы из волокон тугоплавких соединений, например, на основе является проблема формирования прочного контакта между волокнами с одновременным сохранением пористости на уровне 70% и выше.

Предлагаемая нами структурная модель предполагает формирование пористого материала на основе тугоплавких неметаллических волокон путем создания плакирующего слоя на поверхности волокон (дисперсной фазы). Этот слой, состоящий из дисперсионной среды (пластификатора, порообразователя и поверхностно-активного вещества), обеспечивает достаточную механическую прочность материала после его обработки радиальным прессованием или прокаткой.

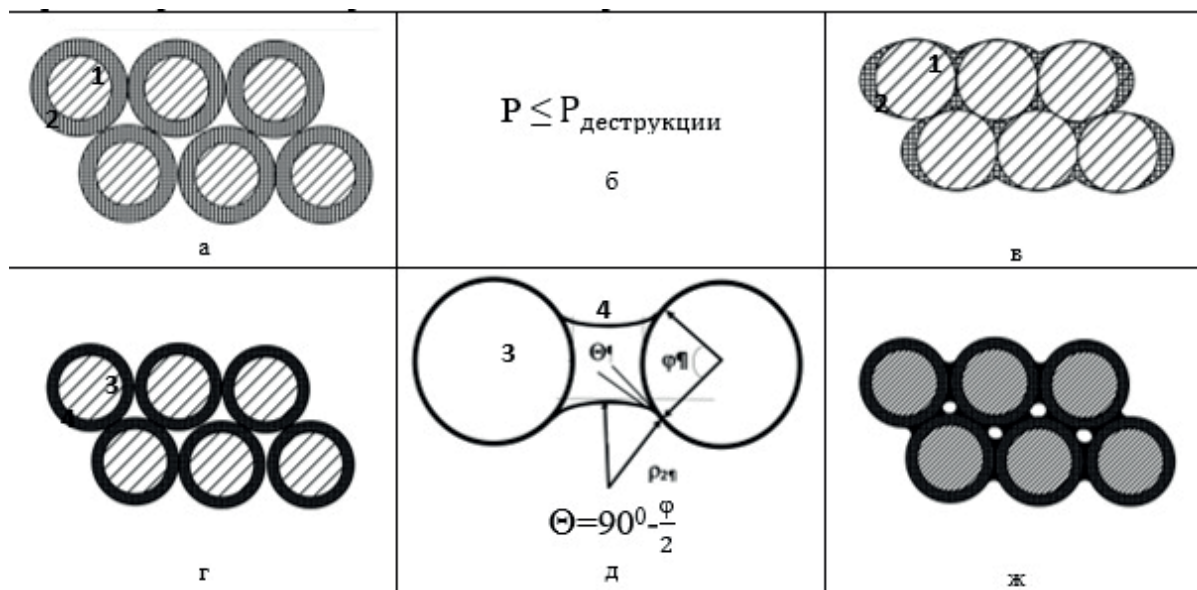


Рис. 1. Структурная модель процесса получения пористого материала на основе тугоплавких неметаллических волокон:

а – шихта из тугоплавких неметаллических волокон (дисперсная фаза 1, плакированная упруго-пластичной дисперсионной средой 2; б – эмпирическое условие, ограничивающее давление прессования; в – шихта после прессования; г – твердофазные области 3, с областями, содержащими жидкую фазу 4; д – схема образования контакта жидкой фазой и условие спекания без усадки [4]; ж – фильтрующий материал после спекания.

Структурные модели: а–в – формирования шихты из дисперсной фазы и дисперсионной среды; г–ж – процесса жидкофазного спекания

Величина давления P определяется эмпирически и не должна превышать уровня, приводящего к деструкции волокна $P_{\text{деструкции}}$. В отличие от известной структурной модели формирования пористого материала на основе силикатов и алюмосиликатов [2], где дисперсной фазой являются порошки, волокна вносят существенные отличия как в процессы формирования плакирующего слоя, так и в условия, позволяющие организовать жидкофазное спекание при термообработке.

В отличие от известной модели, на стадии смешивания при создании плакирующего слоя необходимо обеспечить условия гранулирования волокон для повышения гомогенности шихты и создания предпосылок формирования пористости выше 50 % при последующей термообработке. Гранулирование представляет собой целенаправленный процесс агрегации волокнистого материала в гранулы с заданными характеристиками. Основная цель гранулирования – повышение текучести материала за счет уменьшения суммарной площади поверхности частиц. Это достигается путем объединения волокон в гранулы, что снижает межчастичное трение и улучшает сыпучесть. К традиционным методам гранулирования относятся сухая, влажная, смешанная и структурная технологии [3].

Разработанная технологическая схема подготовки шихты на основе волокон тугоплавких соединений, которая в настоящее время патентуется, позволяет получать технологические агрегаты – гранулы для дальнейшего формирования образцов пористого проницаемого материала. Результаты микроскопического исследования подтверждают целостность структуры гранул (рис. 2).

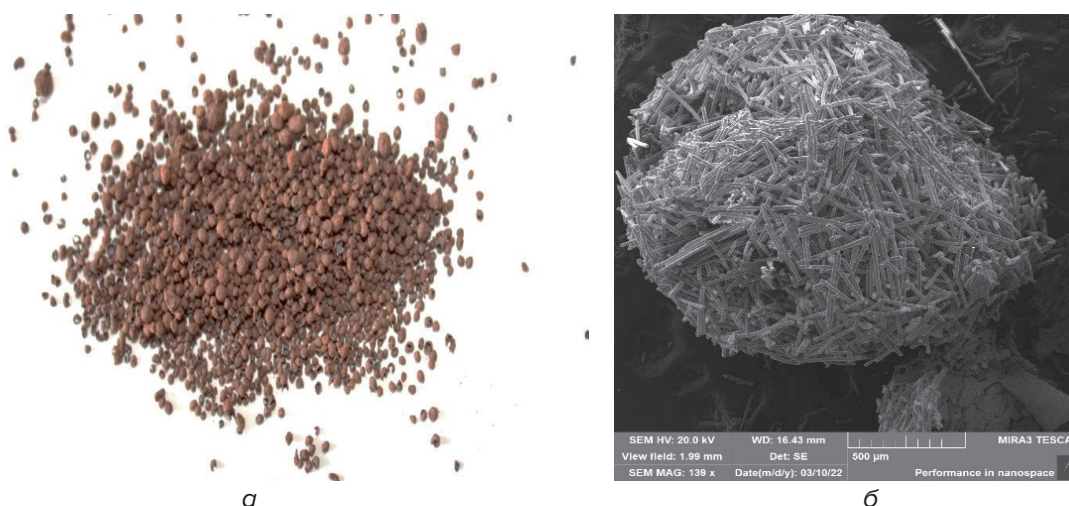


Рис. 2. Вид гранулированной шихты после спекания в состоянии свободной засыпки:
 а – внешний вид; б – структура гранулы

Так как в исходном состоянии структура волокна аморфна в отличие от кристаллической структуры алюмосиликатов, возникновение при термообработке жидкой фазы по механизму, представленному в [2] затруднителен. Для возникновения первичных участков жидкой фазы, как зародышей будущих контактов в изучаемой шихте существенное значение имеет поведение пластификатора при нагревании. Если шихту рассматривать, как гетерогенную систему то именно пластификатор должен играть роль зародышей жидкой фазы для формирования будущих контактов при термообработке. Области поверхности волокна постепенно растворяются в зародышах жидкой фазы при повышении температуры и формируют прослойки между волокнами.

Процесс спекания волокон в присутствии жидкой фазы, инициированного зародышами, характеризуется сложной кинетикой, на которую влияют такие факторы, как исходная пористость материала, объем жидкой фазы, размер волокон, смачиваемость твердой фазы жидкостью и температура. Несмотря на это, можно выделить ключевые механизмы. Жидкая фаза действует как смазка, облегчая скольжение волокон относительно друг друга и способствуя уплотнению. Это движение сопровождается уменьшением площади поверхности жидкости и происходит под действием капиллярных сил, возникающих из-за кривизны волокон. Хорошее смачивание поверхности волокон жидкостью приводит к возникновению капиллярного давления, которое и вызывает усадку материала. При этом в [4] выведено соотношение

$$\Theta = 90 - \frac{\varphi}{2}.$$

где Θ – угол смачивания, φ – угол образованный лучами, проведенными из геометрического центра волокна к диаметру границы контакта (рис. 1д).

Это соотношение имеет принципиальное значение. В области значений Θ и $\varphi / 2$, в сумме не превышающих значение 90 градусов, действует сжимающее усилие.

Основываясь на исследованиях, представленных в работах [5, 6], при ограниченном смачивании твердой фазы жидкостью, усадка при жидкофазном спекании происходит исключительно за счет перегруппировки волокна. В условиях частичного смачивания, контролируя объем и вязкость жидкой фазы, можно минимизировать чрезмерное уплотнение, типичное для начальных этапов жидкофазного спекания. В противном случае, когда происходит расталкивание, усадка также определяется только перегруппировкой. Таким образом, при неполном смачивании (угол смачивания от 0 до 90 гра-

дусов) регулирование параметров жидкой фазы позволяет избежать нежелательного уплотнения на старте процесса. Разработка технологических методов, основанных на этой структурной модели, привела к созданию спеченных материалов на основе тугоплавких неметаллических волокон с развитой системой пор, обеспечивающей высокую проницаемость (рис. 3).

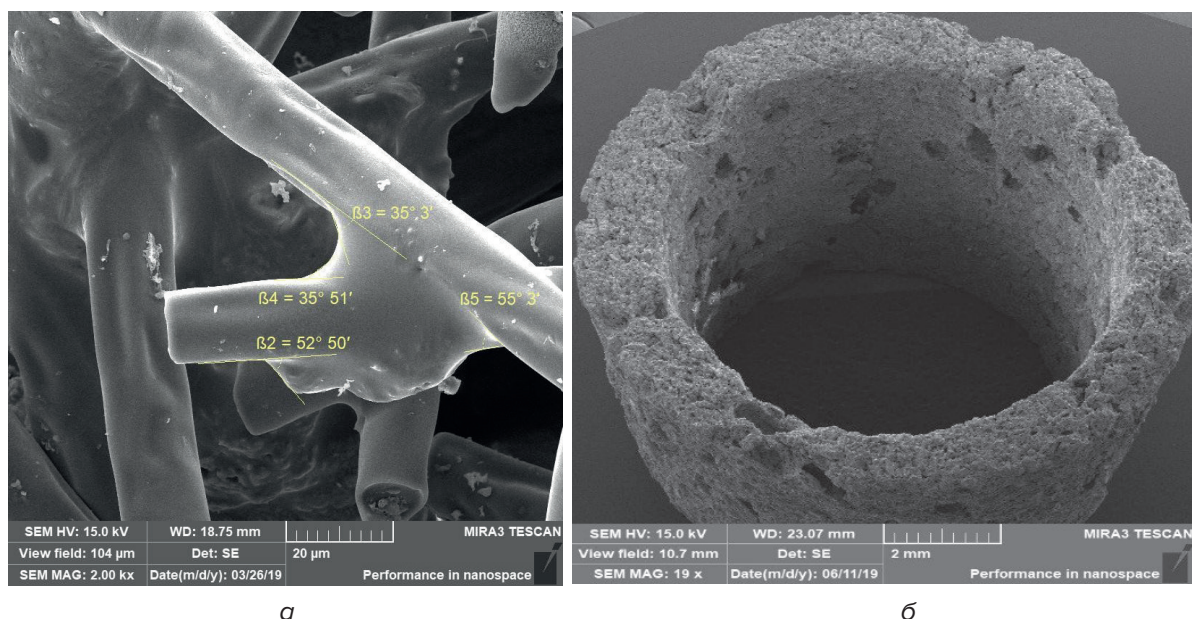


Рис. 3. Изображения спеченных материалов на основе тугоплавких неметаллических волокон с высокопроницаемой системой транспортных пор:

а – материал на основе соединений SiO_2 с пористостью более 70 %;

б – экспериментальный образец, спеченный из волокна на основе соединений SiO_2

Измеренные углы находятся в интервале 35° – 55° , согласно анализа изображения, представленного на рис. 3а, доказывают ограниченное смачивание жидкой фазой поверхности волокна на основе соединений SiO_2 , что подтверждает положения выдвинутой структурной модели. Следует также предположить, что в исследуемых материалах спекание представляет собой трехстадийный процесс: перегруппировка волокна; химическая реакция на границе волокно – пластификатор при нагревании, приводящая к возникновению стеклообразной жидкой фазы; застывание жидкой фазы (кристаллизация при медленном охлаждении вместе с печью или сохранение аморфного состояния при высоких скоростях охлаждения). Первые две стадии четко не разделены во времени, происходят одновременно и контролируются как кинетикой химической реакции на границе раздела твердой и жидкой фаз, так и диффузией продуктов реакции через эту границу раздела. Надо полагать, что медленное охлаждение (вместе с печью), способствующее кристаллизации жидкой фазы обеспечит более высокие механические характеристики [7]. При этом, предположительно существует температурный интервал спекания, обеспечивающий минимальную усадку. Из представленных на рис. 3 изображений структур также видно, что спеченные материалы из тугоплавких неметаллических волокон характеризуются гладкой аромной структурой с пористостью выше 70 %. Такая структура предполагает возможность удаления отложений из пор обратным потоком сжатого воздуха.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создана структурная модель процесса производства материалов из тугоплавких неметаллических волокон, которая позволяет формировать высокопроницаемую пористую структуру. Это достигается за счет образования контактов между волокнами с помощью жидкой фазы. Ограниченное смачивание волокон этой жидкой фазой дает возможность контролировать усадку при спекании и сохранять заданную форму (например, труб) у готовых изделий. При этом предположено, что медленное охлаждение (вместе с печью), способствующее кристаллизации жидкой фазы обеспечит более высокие механические характеристики получаемых материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Структура и свойства пористых композиционных материалов на основе порошков алюмосиликатов и базальтового волокна / Е. Е. Петюшик [и др.] // Порошковая металлургия : респ. межведомств. сб. науч. тр. – Минск : Беларуская навука, 2018. – Вып. 41. – С. 147–152.
2. Композиционные материалы на основе силикатов и алюмосиликатов / С. М. Азаров [и др.] – Минск : Беларуская навука, 2014. – 175 с.
3. Краснюк, И. И. Технология лекарственных форм / И. И. Краснюк. – М. : Академия, 2004. – 455 с.
4. Еременко, В. Н. Спекание в присутствии жидкой металлической фазы / В. Н. Еременко, Ю. В. Найдич, И. А. Лавриненко. – Киев : Наукова думка, 1968. – 123 с.
5. Пористая алюмосиликатная керамика / С. М. Азаров [и др.]. – Минск : Ковчег, 2009. – 258 с.
6. Найдич Ю. В. Изучение роли капиллярных явлений в процессе уплотнения при спекании в присутствии жидкой фазы / Ю. В. Найдич, И. А. Лавриненко, В. Н. Еременко // Порошковая металлургия. – 1964. – № 1. – С. 5–11.
7. Лукин, Е. С. Кинетика спекания алюмооксидной керамики с добавкой эвтектического состава / Е. С. Лукин, Н. А. Макаров // Стекло и керамика. – 2000. – № 1. – С. 22–24.

REFERENCES

1. Petyushik Y. Y., Azarov S. M., Drobysh A. A., Markova L. V., Gamzeleva T. V. Struktura i svoistva poristyykh kompozitsionnykh materialov na osnove poroshkov alyumosilikatov i bazal'tovogo volokna [Structure and properties of porous composite materials based on aluminosilicate powders and basalt fiber]. *Respublikanskii mezhvedomstvennyi sbornik nauchnykh trudov «Poroshkovaya metallurgiya»* [Republic Interagency Collection of Scientific Works "Powder Metallurgy"]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2018, vol. 41, pp. 147–152. (in Russian).
2. Azarov S. M., Azarova T. A., Petyushik Y. Y., Branitskii G. A., Belanovich A. L. *Kompozitsionnyye materialy na osnove silikatov i alyumosilikatov* [Composite materials based on silicates and aluminosilicates]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2014, 175 p. (in Russian).
3. Krasnyuk I. I. *Tekhnologiya lekarstvennykh form* [Technology of dosage forms]. Moscow, Akademiya Publ., 2004, 455 p. (in Russian).
4. Eremenko V. N., Naidich Yu. V., Lavrinenko I. A. *Spekanie v prisutstvii zhidkoi metallicheskoj fazy* [Sintering in the presence of a liquid metallic phase]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1968, 123 p. (in Russian).
5. Azarov S. M., Petyushik Y. Y., Azarova T. A., Rat'ko A. I., Reut O. P., Makarchuk D. V. *Poristaya alyumosilikatnaya keramika* [Porous aluminosilicate ceramics]. Minsk, Kovcheg Publ., 2009, 258 p. (in Russian).
6. Naidich Yu. V., Lavrinenko I. A., Eremenko V. N. *Izuchenie roli kapillyarnykh yavlenii v protsesse uplotneniya pri spekanii v prisutstvii zhidkoi fazy* [Studying the role of capillary phenomena in the compaction process during sintering in the presence of a liquid phase]. *Poroshkovaya metallurgiya* [Powder Metallurgy], 1964, № 1, pp. 5–11. (in Russian).
7. Lukin Ye. S., Makarov N. A. *Kinetika spekaniya alyumooksidnoi keramiki s dobavleniem evtekticheskogo sostava* [Kinetics of sintering alumina ceramic with the addition of a eutectic composition]. *Steklo i keramika* [Glass and Ceramics], 2000, № 1, pp. 22–24. (in Russian).

Статья поступила в редакцию 12.05.2025 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРИСТЫХ СТРУКТУР, СФОРМИРОВАННЫХ СПЕКАНИЕМ ВОЛОКОН Е-СТЕКЛА

С. М. Азаров, А. А. Дробыш, Е. И. Михасик

Белорусский национальный технический университет,
г. Минск, Республика Беларусь

В статье приведены результаты исследований характеристик неметаллических материалов с жесткой системой транспортных пор, сформированных спеканием волокон Е-стекла. На основании анализа полученных данных показано, что материалы характеризуются повышенным расчетным параметром эффективности по сравнению с известными фильтрующими материалами.

Ключевые слова: волокно, свойства материала, пора

RESEARCH OF CHARACTERISTICS OF STRUCTURES WITH PORES FORMED BY SINTERING OF E-GLASS FIBERS

S. M. Azarau, A. A. Drobysh, E. I. Mihasik

Belarusian National Technical University,
Minsk, Republic of Belarus

The article presents the results of studies of the characteristics of non-metallic materials with a rigid system of transport pores formed by sintering E-glass fibers. Based on the analysis of the data obtained, it is shown that the materials are characterized by an increased calculated efficiency parameter compared to known filter materials

e-mail: azarov@bntu.by

АКТУАЛЬНОСТЬ

Исследование тугоплавких неметаллических волокон привлекает внимание благодаря их выдающимся характеристикам. Они способны выдерживать высокие температуры (до 700 °С) и демонстрируют превосходные механические свойства, такие как высокий модуль упругости, прочность, твердость и износостойкость. По твердости эти

материалы занимают промежуточное положение между кварцем и корундом. Их устойчивость к истиранию значительно превосходит показатели природных материалов (в 4–6 раз), марганцовистой стали (почти в 10 раз) и чугуна (в 20 раз). Кроме того, они обладают высокой коррозионной стойкостью, что позволяет им эффективно сопротивляться воздействию щелочей и расплавленных солей [1–4].

Для производства керамических изделий из тугоплавких неметаллических волокон предлагается шликерный метод, состоящий из нескольких технологических этапов: от измельчения волокна и приготовления шликера (водной смеси тонкодисперсных продуктов размола) до литья, извлечения, сушки и обжига. Реализация этого метода требует значительных технологических усилий из-за его многостадийности и сложности.

Пористые материалы на основе тугоплавких неметаллических волокон, благодаря своей устойчивости к высоким давлениям (свыше 15 МПа) и температурам (до 700 °С) при длительной эксплуатации, перспективны для использования в качестве фильтров в системах каталитического крекинга и очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания. Ключевым преимуществом является стабильность пористой структуры, обеспечиваемая жестким каркасом, в отличие от традиционных тканых материалов, таких как базальтовые плиты. Это обеспечивает стабильные фильтрующие характеристики и высокое качество очистки.

При прессовании пучков волокон, характеризующихся значительной длиной по сравнению с их поперечным сечением (в 2–3 раза), наблюдается сочетание жесткости и гибкости в процессе деформации. Множественные точки контакта между волокнами препятствуют их свободному перемещению относительно друг друга. Фиксация волокон в этих контактных зонах вызывает их деформацию в этих областях. Помимо увеличения площади контакта из-за изгиба волокон, происходит их механическое переплетение. Исследование, представленное в работе [4], демонстрирует, что при радиальном прессовании плотность порошкообразного материала изменяется за счет перестройки структуры частиц, происходящей равномерно по всему объему. Это позволяет создавать прочные изделия из материалов с низкой пластичностью. Данная особенность радиального прессования делает возможным производство длинных пористых труб из труднодеформируемых материалов, таких как волокно Е-стекла с соотношением длины к диаметру более 35. Обычно пористые материалы из волокон изготавливаются только из пластичных материалов, например, металлических или полимерных волокон.

МЕТОДЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для создания экспериментальных образцов использовали рубленое стекловолокно «Е-стекло», а также порошок диоксида кремния ВС-02-0. Образцы имели форму цилиндров диаметром и высотой до 19 мм. Для определения размера пор были изготовлены трубки наружным диаметром 65 мм, внутренним диаметром 55 мм и высотой 70 мм. В качестве порообразователя и пластификатора применяли хлебопекарную муку и поливиниловый спирт. Характеристики материалов определялись стандартными методами, принятыми в материаловедении. Образцы прессовали на децимальном прессе ДПЗ6. Спекание проводилось в электрической печи СНОЛ на воздухе. Оценка погрешности, достаточность количества экспериментов и относительная ошибка среднего значения определялись общепринятыми методами.

Табл. 1

Составы шихты

Ингредиенты	Агрегатное состояние	Содержание компонентов, мас. %
диоксид кремния	дисперсная фаза	30–20
<i>E</i> -стекло (волокно)		30–60
порообразователь + пластификатор	дисперсионная среда	30–20
модифицирующие добавки	поверхностно-активные вещества (ПАВ)	5–0
вода		5–0

Шихту при прессовании можно классифицировать как твёрдообразную вязкопластичную жидкость, обладающую в разной степени свойствами твёрдого и жидкого тел. По характеру связей структура исходной шихты образована межмолекулярным сцеплением беспорядочно расположенных коллоидных частиц (порообразователь и пластификатор), которая, в свою очередь, в виде дисперсионной среды покрывает плакирующим слоем дисперсную фазу. При определенном давлении прессования дисперсионная среда полностью заполняет пространство между волокнами. Прослойки дисперсионной среды обеспечивают полную обратимость сцепления и подвижность связи, что и обуславливает пластично-вязкие свойства шихты.

Одной из главных причин, влияющих на процессы структурообразования в шихте на основе тугоплавких неметаллических волокон, является взаимодействие дисперсной фазы и дисперсионной среды. В нашем случае это частицы диоксида кремния и волокна *E*-стекла, с одной стороны, и суспензия органического порообразователя с различного рода пластифицирующими связками на основе водного раствора, с другой. Управлять свойствами шихты можно, используя добавки поверхностно-активных веществ. «Сорбируясь на поверхности частиц и создавая своеобразную гелеобразную оболочку вокруг частицы, ПАВ качественно изменяет характер контактов, при этом дополнительно усиливается гидрофильность поверхности» [5]. В нашем случае сорбированные молекулы ПАВ принимают участие в образовании связей, соединяющих пространственно-структурной сеткой частицы диоксида кремния и волокнами *E*-стекла с органическим порообразователем и пластификатором. Наличие ПАВ делает структуру массы более подвижной и легко деформируемой. Причём при минимальном содержании ПАВ ($\leq 0,2$ мас. %) не наблюдается значительного уменьшения прочности. ПАВ облегчает процесс смачивания, образуя адсорбционный слой на поверхности крупнодисперсных частиц, придавая тем самым необходимые гидрофильные свойства. По адсорбционному слою жидкость растекается значительно легче и лучше смачивает частицы дисперсной среды. Поэтому в процессах структурообразования поверхностно активные вещества в виде добавок высокомолекулярных соединений улучшают свойства шихты. Отсутствие единой теории о взаимодействии в системе твёрдая фаза – раствор высокомолекулярных соединений привело к тому, что до сих пор подбор добавок ПАВ ведётся эмпирическим путём.

Усадка материала, пористость при различных температурах спекания и процентном содержании оксида кремния представлены в табл. 2.

Табл. 2

Усадка материала и пористость при различных температурах спекания и процентном содержании диоксида кремния

№	Содержание ингредиентов, мас. %	Объемная усадка / пористость, %		
		730 °С	750 °С	770 °С
1	диоксид кремния – 25 волокно – 60 порообразователь – 10 пластификатор – 5	7,9/49	10,1/47	36,4/39
2	диоксид кремния – 30 волокно – 40 порообразователь – 25 пластификатор – 5	6,9/53	8,4/50	30,3/45
3	диоксид кремния – 30 волокно – 30 порообразователь – 25 пластификатор – 15	6,6/61	8,0/59	29,8/51

Для определения размера пор образцы закрепляли в держателе так, чтобы рабочая поверхность была открыта. Держатель обеспечивал возможность наблюдения за выделением пузырьков воздуха. Торцы образцов закрывали крышками и уплотняли резиновыми прокладками. Схема испытаний и общий вид стенда представлены на рис. 1.

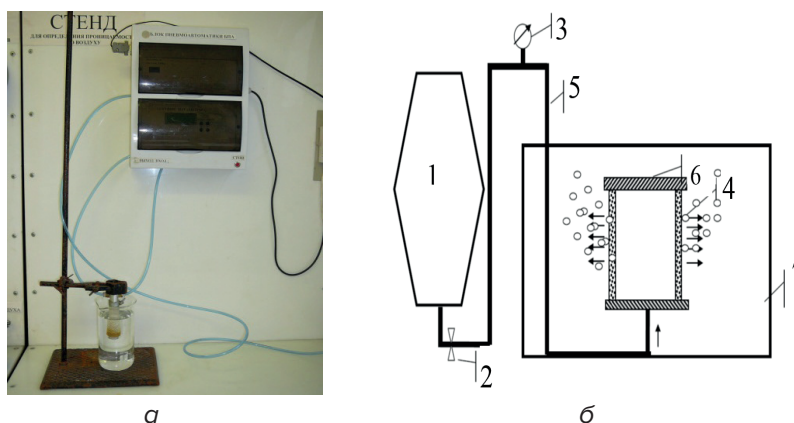


Рис. 1. Общий вид и схема испытательного стенда
для определения размера пор фильтрующих элементов:
1 – компрессор, 2 – кран, 3 – манометр, 4 – пористый образец,
5 – трубопровод, 6 – крышка, 7 – прозрачный бассейн с водой

Рабочее давление при определении размера пор не превышало 500 Па (так как материалы в среднем характеризуются величиной пор 5–120 мкм). Минимальное давление, определяющее максимальный размер пор, регистрировали при появлении единичных пузырьков, поднимающихся одновременно из одной или нескольких точек на поверхности образца (но не в местах его крепления). Затем увеличивали давление и фиксировали его при выделении пузырьков воздуха на всей поверхности образца.

Размеры пор вычисляли по формуле:

$$d = \frac{4 \times 10^3 \delta_t}{P - \rho_t g h}, \quad (1)$$

где δ_t – поверхностное натяжение воды, Н/м; P – давление, при котором выделяется пузырек воздуха в случае определения максимальной величины поры d_{max} или выделяются пузырьки воздуха со всей поверхности образца при определении средней величины пор d_{cp} , Па; ρ_t – плотность воды, г/см³; g – ускорение свободного падения, м/с²; h – высота столба жидкости над испытываемым образцом или при испытании образцов в виде полых цилиндров (втулок), т. е. кратчайшее расстояние от боковой стенки втулки до зеркала жидкости, м.

Пористость образцов определяли методом гидростатического взвешивания – по увеличению массы образца при пропитке водой и рассчитывали по формуле:

$$\Pi = (m_2 - m_1) \times 100 / V, \quad (2)$$

где Π – пористость, %; m_1 – масса сухого образца, г; m_2 – масса образца после пропитки водой, г; V – объем образца, см³.

В табл. 3 приведены усредненные результаты сравнительных исследований характеристик пористых структур, сформированных спеканием волокон E -стекла при температуре 770 °С.

Табл. 3

Характеристики материалов после спекания при 770 °С

Π, %	d_{max} , мкм	d_{cp} , мкм
75–63	75–59	15–12

В табл. 3 представлены характеристики материала, полученного спеканием при температуре 770 °С. Анализируя полученные результаты можно заключить, что материал характеризуется пористостью 75–63 % и средним размером пор 15–12 мкм при наличии пор размерами до 75 мкм. Такие структурные характеристики позволяют предположить высокую проницаемость полученного материала. Результаты по исследованию проницаемости в зависимости от скорости потока представлены на рис. 2. Следует предположить, что характер кривых указывает на изменение режима течения через поры водо-воздушной смеси с ламинарного на турбулентный при скорости более 2,5 м³/ч. Проницаемость материала при скорости более 2,5 м³/ч падает. Возникновение турбулентного потока предполагает повышение степени удаления загрязнений из пор при регенерации обратным потоком. Как видно из результатов, представленных на рис. 2, пористость свыше 60 % обеспечивает проницаемость до 30 Дарси (30·10⁻¹² м²), что позволяет надеяться на успешное применение полученных материалов в системах очистки воздуха вентиляционных потоков. Минимизация сопротивления фильтрующего материала, очищаемому потоку воздуха в вентиляционном канале является критическим параметром.

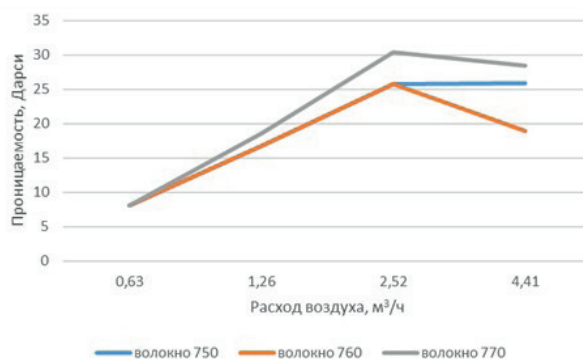


Рис. 2. Показатели проницаемости образцов при спекании в течение 60 мин

Затем были изменены температурные режимы спекания, увеличена выдержка образца на максимальной температуре. При первом испытании все образцы выдерживались на максимальных температурах (730, 750 и 770 °С соответственно) в течение 60 мин. Во втором испытании – 120 мин. Форма, размер, а также состав образцов остались неизменными.

Усадка материала, пористость при различных температурах спекания и процентном содержании оксида кремния при втором испытании представлены в табл. 4.

Табл. 4

Усадка материала и пористость при различных температурах спекания и процентном содержании оксида кремния при втором испытании

№	Содержание ингредиентов, мас. %	Объемная усадка / пористость, %		
		750 °С	760 °С	770 °С
1	оксид кремния – 25 волокно – 60 порообразователь – 10 пластификатор – 5	8,3/50	12,2/46	38,4/38
2	оксид кремния – 30 волокно – 40 порообразователь – 25 пластификатор – 5	7,6/55	11,2/49	35,6/42
3	оксид кремния – 30 волокно – 30 порообразователь – 25 пластификатор – 15	8,2/60	12,4/57	31,9/47

Было замечено, что объемная усадка увеличилась при повышении температуры в более чем в два раза. Аналогично изменяется и пористость материала. Это обусловлено структурными изменениями внутри полученного материала.

На рис. 3 представлены результаты измерения проницаемости образцов после спекания в течение 120 мин. Оценочно пористость полученных образцов не превышала 45 %.

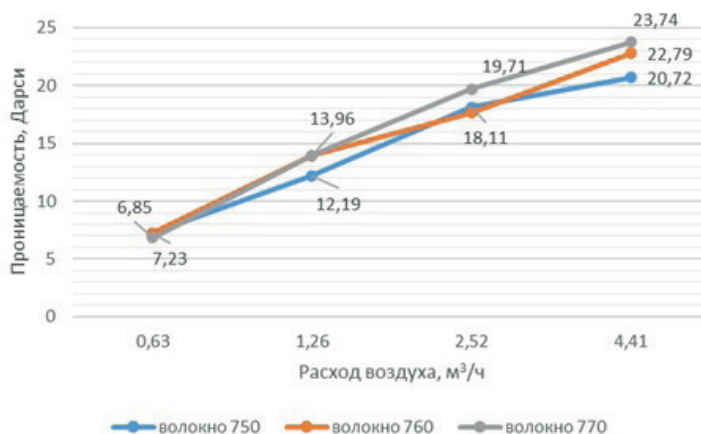


Рис. 3. Показатели проницаемости образцов при спекании в течение 120 мин

Как видно из рис. 3 полученные образцы до скорости потока воздуха 4,41 м³/ч и проницаемости 23 Дарси сохраняют монотонное увеличение проницаемости, что говорит о сохранении ламинарного характера течения водо-воздушной смеси через поры материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы пористые структуры, сформированных спеканием волокон *E*-стекла. Установлено, что полученные материалы характеризуются пористостью свыше 60 % в сочетании с проницаемостью до 30 Дарси. Показано, что такие величины пористости и проницаемости позволяют при скорости воздуха более 2,5 м³/ч создавать турбулентный режим течения водо-воздушной смеси через поры, улучшая степень удаления загрязнений при регенерации обратным потоком. Пористость и проницаемость при спекании фильтроэлементов взаимосвязаны, но эта взаимосвязь не является простой линейной зависимостью. Она зависит от структуры пор, которая, в свою очередь, определяется параметрами процесса спекания и характеристиками исходного порошка. Оптимизация процесса спекания позволяет получить фильтроэлементы с заданными характеристиками для конкретных задач фильтрации. В результате исследования полученные трубки обладают необходимыми характеристиками для использования в конструкциях для фильтрации воздушных потоков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Структура и свойства пористых композиционных материалов на основе порошков алюмосиликатов и базальтового волокна / Е. Е. Петюшик [и др.] // Порошковая металлургия : респ. межведомств. сб. науч. тр. – Минск : Беларуская навука, 2018. – Вып. 41. – С. 147–152.
2. Губайдуллин, А. А. Обобщение подхода Козени к определению проницаемости модельных пористых сред из твердых шаровых сегментов [Электронный ресурс] / А. А. Губайдуллин, Д. Е. Игошин, Н. А. Хромова // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. – Режим доступа: <https://vestnik.utmn.ru/energy/vypuski/2016-tom-2/2/297313/>. – Дата доступа 30.01.2025.
3. Витязь, П. А. Пористые порошковые материалы и изделия из них / П. А. Витязь, В. М. Капцевич, В. К. Шелег. – Минск : Вышэйшая школа, 1987. – 162 с.
4. Композиционные материалы на основе силикатов и алюмосиликатов / С. М. Азаров [и др.]. – Минск : Беларуская навука, 2014. – 175 с.
5. Ильин, А. П. Физико-химическая механика в технологии катализаторов и сорбентов : моногр. / А. П. Ильин, В. Ю. Прокофьев. – Иваново : Ивановский государственный химико-технологический университет, 2004. – 278 с.

REFERENCES

1. Petyushik Y. Y., Azarau S. M., Drobysh A. A., Markova L. V., Gamzeleva T. V. Struktura i svoistva poristyykh kompozitsionnykh materialov na osnove poroshkov alyumosilikatov i bazal'tovykh volokon [Structure and properties of porous composite materials based on powders of aluminosilicates and basalt fiber]. *Poroshkovaya metallurgiya* [Powder Metallurgy]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2018, vol. 41, pp. 147–152 (in Russian).
2. Gubaydullin A. A., Igoshin D. Ye., Khromova N. A. Obobshcheniye podkhoda Kozeny k opredeleniyu pronitsayemosti model'nykh poristyykh sred iz tverdykh sharovykh segmentov. [Summary of Kozeny's approach to determining the permeability of model porous media made of solid spherical segments]. *Vestnik Tyumenskogo gosudarstvennogo universiteta. Fiziko-matematicheskoye modelirovaniye. Neft', gaz, energetika* [UT Research Journal. Physico-Mathematical Modelling. Oil, Gas, Power industry]. (in Russian). Available at: <https://vestnik.utmn.ru/energy/vypuski/2016-tom-2/2/297313/> (accessed 30.01.2025).
3. Vitiaz P. A., Kaptsevich V. M., Sheleg V. K. *Poristye poroshkovyye materialy i izdeliya iz nikh* [Porous powder materials and products made from them]. Minsk, Vyshsheyshaia shkola Publ., 1987, 162 p. (in Russian).
4. Azarov S. M., Azarova T. A., Petiushik E. E., Branitskii G. A., Belanovich A. L. *Kompozitsionnyye materialy na osnove silikatov i aliyumosilikatov* [Composite materials based on silicates and aluminosilicates]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2014, 175 p. (in Russian).
5. Il'in A. P., Prokof'ev V. Yu. *Fiziko-khimicheskaya mekhanika v tekhnologii katalizatorov i sorbentov* [Physicochemical mechanics in the technology of catalysts and sorbents]. Ivanovo, Ivanovo State University of Chemistry and Technology Publ., 2004, 278 p. (in Russian).

Статья поступила в редакцию 12.05.2025 г.

ФОРМОВАНИЕ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРОКАТКОЙ УПЛОТНЯЕМЫХ ГРАНУЛ НА ОСНОВЕ БАЗАЛЬТОВОГО ВОЛОКНА

С. М. Азаров, Е. Е. Петюшик,
А. А. Дробыш, К. С. Кашуба

Белорусский национальный технический университет,
г. Минск, Республика Беларусь

В статье приведены результаты исследования пористых проницаемых материалов, формируемых прокаткой гранул на основе базальтового волокна. Показана зависимость структурных характеристик пористого материала от технологических режимов прокатки.

Ключевые слова: пористые гранулы, прокатка, базальтовое волокно, структурные характеристики

FORMING POROUS MATERIALS BY ROLLING COMPACTABLE GRANULES BASED ON BASALT FIBER

S. M. Azarau, E. E. Petyushik,
A. A. Drobys, K. S. Kashuba

Belarusian National Technical University,
Minsk, Republic of Belarus

The article presents the results of studies of the characteristics of non-metallic materials with a rigid system of transport pores based on basalt fibers. Based on the analysis of the data obtained, it is shown that the materials are characterized by an increased calculated efficiency parameter compared to known filter materials

Keywords: porous granules, rolling, basalt fiber, structural characteristics

e-mail: azarov@bntu.by

Прокатка, в отличие от других способов формования, отличается высокой производительностью, стабильностью свойств получаемых материалов, возможностью изготавливать длинномерные тонкие заготовки. Технология прокатки из порошков или гранул традиционно используется для формования пористых дисков для фильтров, листов и лент из композиционных материалов, содержащих оксиды, карбиды и т. д. Накоплен

опыт создания оборудования для прокатки [1] и обширный материал по прокатке металлических порошков [1–6]. Усилиями авторов [4–9] созданы идеализированные модели контактного взаимодействия частиц для прокатки сыпучих сред, континуальные модели деформирования среды с дефектами сплошности, детально разработаны методики прокатки полосового сортамента, периодической прокатки заготовок сложной формы, формообразования в валках заготовок с криволинейной образующей. Разработаны способы нейтрализации реактивных сил контактного трения, технология прокатки волокон, рассчитаны скорости течения металла вдоль оси волокна и т. д.

В частности, показано, что под действием вибрации стана еще за пределами очага деформации порошок уплотняется до массы утряски. Затем, начиная с угла захвата, происходит его уплотнение под действием нормальных давлений и удельных сил трений, возникающих на поверхности валков. Вначале уплотнение сопровождается сдвигом порошка по поверхности скольжения, пересекающимся в плоскости симметрии очага уплотнения и деформации, а затем возникает одна общая зона затрудненной деформации (зона уплотнения). В зоне сдвиговых деформаций имеет место соотношение:

$$\tau_n = \sigma_n \operatorname{tg} \rho_k k, \quad (1)$$

где σ_n и τ_n – нормальное и касательное напряжения; k – коэффициент трения порошка.

Исследования, проведенные рядом авторов [1–5] показали, что при введении в порошок пластификаторов, зона сдвиговых деформаций может распространяться на весь объем очага уплотнения и деформации. При этом изначально снижаются энергосиловые параметры прокатки, но возникает опасность образования в ленте поперечных трещин по плоскостям скольжения уплотняемого порошка.

Анализ результатов исследований показывает, что объем очага уплотнения и деформации, а, следовательно, и интенсивность захвата и уплотнения гранул валками при прокатке зависит от коэффициентов внешнего и межчастичного трения, бокового давления и сцепления частиц. Объем очага уплотнения и деформации, определяемый величиной угла захвата и угла между направлением первого сдвига и касательной к поверхности валка, увеличивается с увеличением коэффициента внешнего трения и уменьшением коэффициентов бокового давления, межчастичного трения и сцепления (сопротивления сдвигу). Показана возможность интенсификации захвата прокатываемых гранул валками путём предварительного увлажнения порошка, введения в него поверхностно-активных пластификаторов и вальцовки. Отмечено, что значительное уменьшение сопротивления сдвигу может приводить к ухудшению равномерности укладки гранул и образованию трещин по плоскости скольжения прокатных лент.

Процесс прокатки гранул разделяется на три периода: начальный неустановившийся, стационарный и конечный. В начальный неустановившийся период толщина и плотность по длине прокатной ленты переменны, что связано с обезжириванием и обработкой валков в начале прокатки, а также с изменяющимися условиями удаления газовой фазы не уплотняемых гранул. В стационарный период при условиях постоянства напора гранул на валки получается лента с одинаковой толщиной и плотностью по длине. В конечный период из-за уменьшения напора гранул на валки толщина и плотность прокатываемой ленты постоянной уменьшаются.

В источнике [10] исследования закономерностей прокатки гранул проводили при стационарном давлении. Установлено, что на качество ленты существенное влияние оказывает скорость прокатки: процесс возможен в определенном интервале скоростей, изменяющихся в зависимости от свойств шихты и технологических параметров. Наименьшая скорость, при которой возможна прокатка гранул в ленту, названа нижней критической скоростью. При прокатке со скоростью, меньшей нижней критической, гранулы просыпаются в зазор между валками раньше, чем успевают уплотниться в ленту,

или прокатываются в узкие, с волнистыми краями полосы. Нижняя критическая скорость увеличивается с увеличением текучести гранул и зазора между валками. Для её уменьшения, а, следовательно, и увеличения диапазона скоростей прокатки, гранулы увлажняют дистиллированной водой, бензином, вводят парафин, поливиниловый спирт и др.

При прокатке со скоростью большей верхней критической по ширине ленты образуется косо расположенные поперечные просветы. При увеличении скорости от нижней критической до верхней толщины и плотность ленты уменьшаются. Наибольшее увеличение сопротивления сдвигу у увлажненных гранул происходит при низких значениях σ_n , что свидетельствует о значительном возрастании коэффициента сцепления гранул и улучшении формуемости [11].

Гранулы на основе базальтового волокна, как и порошки твердых сплавов, из-за большого содержания практически недеформируемых составляющих, обладают плохой формуемостью, что затрудняет их прокатку в ленту. Использование поливинилового спирта или парафина улучшает формуемость гранул, но не в достаточной степени для интенсивного захвата валками. Обработка гранул вязким раствором поливинилового спирта приводит к увеличению коэффициента внешнего трения шихты о стенки и уменьшению сопротивления сдвигу при малых σ_n , что обуславливает возможность прокатки из них лент и полос. Опыты показали, что двух-, трехкратное повторение прокатки таких гранул на основе базальтового волокна приводит к уменьшению толщины и увеличению плотности лент. Также следует отметить, что для исключения явления прилипания прокатываемых гранул к валкам и калибру, гранулы подаются в бумажном конверте.

При прокатке гранул на основе базальтового волокна, как и при прокатке порошков или компактных металлов, происходит рост горизонтальной составляющей скорости перемещения прокатываемого материала за счёт уменьшения высоты очага деформации по ходу прокатки при постоянстве секундных объёмов, проходящих через текущие сечения – явление опережения. Рост скорости оценивается по формуле (2).

$$S = \frac{V_1 - V_b}{V_b}, \quad (2)$$

где V_1 – скорость металла; V_b – скорость валков.

При взаимодействии полосы с валками в зависимости от толщины и плотности прокатываемой ленты, диаметра валков и других параметров прокатки опережение обычно изменяется в пределах 0,1–2 %. В работе [3] изучена зависимость опережения от различных факторов прокатки. Показано, что опережение не зависит от скорости прокатки порошков. Однако увеличение скорости прокатки гранул вызывает некоторое уменьшение опережения, что объясняется изменением коэффициента внешнего трения. Опережение оказывает влияние на качество прокатываемой ленты. В случае прокатки лент из гранул на основе базальтового волокна из-за опережения по краям возникают растягивающие напряжения, являющиеся причиной образования трещин.

Для получения лент с одинаковой толщиной и плотностью по ширине разработаны способы прокатки в полузакрытом калибре. Для предотвращения повышенной плотности кромок ленты, стенки калибра необходимо выполнять с выпуском, а между стенками должен быть выдержан зазор 1–2 мм. Силы внешнего трения, направленные в зоне опережения против движения прокатываемых гранул за счет более свободного течения внутренних слоев по сравнению с приконтактным, обуславливают неравномерную деформацию и уплотнение по толщине прокатываемой ленты. В результате у поверхности ленты возникают остаточные растягивающие напряжения, которые при большом опережении способствуют расслоению ленты.

Прокатку гранул на основе базальтового волокна проводили по схеме с одним валком, расположенным сверху над открытым калибром. При оптимальных режимах

прокатки из гранул размером 1,5–3 мм получены ленты толщиной 1,0–3,5 мм с технологической плотностью, позволяющей формировать осесимметричные изделия в виде труб, спиралевидных цилиндров различной геометрии для последующего спекания. Установлено, что увеличение скорости прокатки от 0,63 до 0,97 м/мин приводит к уменьшению толщины ленты на 14–19 %, а плотности – менее, чем на 4–5 %. Предел прочности на сжатие образцов после спекания растет с увеличением степени обжарки ленты и при трехкратной прокатке составляет 10–20 МПа. У лент, прокатанных из крупных гранул (более 3–4 мм), механические свойства ниже, чем у прокатанных более мелких гранул.

Прокатка гранул в отличие от прессования в замкнутой матрице может быть отнесена к процессам уплотнения в незамкнутых объемах. Несмотря на то, что очаг деформации при прокатке не граничит со свободной поверхностью уплотняемого тела, тем не менее стеснение со стороны входа материала в валки и выхода из них ленты невелико [12]. Близким процессу прокатки является экструзия, радиальное прессование и другие подобные процессы, которые протекают при относительно небольших значениях среднего давления, по крайней мере, в областях, прилегающих к свободной поверхности или к границе с недеформируемой частью, что и придает им некоторые характерные особенности. В работе [13] установлено, что деформация пористого материала при экструзии и при прокатке происходит в два этапа. В начале осуществляется уплотнение материала между валками до определенной, достаточно высокой плотности, а затем его выдавливание. Причем уплотнение, которое получает сжимаемый материал, проходя через матрицу, невелико, а при определенных условиях возможно его разрыхление. Отмечается, что уплотнение при прокатке происходит только в зоне отставания очага деформации, а в зоне опережения оно либо остается прежним, либо наблюдается разрыхление материала. Экспериментально наблюдали разрыхление неспеченных лент из порошковых материалов ПЖ4М2, ПЖ-губки и ПМСИ вблизи зоны опережения [13].

Как показывает анализ, во всех случаях прокатки среднее напряжение в представительном элементе пористого материала падает по мере прохождения его через очаг деформации. Этот вывод можно сделать на основании уже известных исследований аналогичных процессов деформирования несжимаемых материалов, либо основываясь на том факте, что поверхность текучести уплотняемой среды может представлять собой эллипсоид, сдвинутый вдоль гидростатической оси в сторону среднего напряжения сжатия. Так по мере падения среднего напряжения в объеме сжимаемой среды соответствующие точки в пространстве главных напряжений приближаются к экватору эллипсоида, где скорость объемной деформации равна нулю. Вблизи экватора скорость объемной деформации мала и соответственно мало уплотнение, которое получает среда, поэтому при сравнительно высоких плотностях исходной шихты области, где скорость объемной деформации мала, весьма объемны. Протяженность этих областей зависит от реологических свойств пористости прокатываемых материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при достижении сравнительно высоких плотностей и определенных условий поведение уплотняемого материала может быть аналогичным поведению несжимаемых тел, т. е. процесс деформирования может происходить без изменения объема. Однако при прокатке гранул на основе базальта уплотнение в пределах очага деформации начинается от исходной плотности, соответствующей плотности утряски гранул, которая значительно меньше плотности компактного материала. Поэтому дальнейшие исследования будут сосредоточены на установлении характера распределения плотности по длине очага деформации и поиск условий минимизации изменений объема гранул на основе базальтового волокна при прокатке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ложечников, Е. Б. Прокатка гранул и порошков : автореф. дис. ... док. техн. наук : 05.16.06 / Е. Б. Ложечников. – Минск, 1974. – 42 с.
2. Ложечников, Е. Б. Прокатка порошков – прогрессивная технология металлообработки / Е. Б. Ложечников // Промышленность Белоруссии. – 1982. – № 11.
3. Северденко, В. П. Распределение удельного давления по дуге захвата при прокатке ленты из железного порошка / В. П. Северденко, Е. Б. Ложечников // Доклады АН БССР. – 1963. – Т. VII. – № 1.
4. Северденко, В. П. Оперезжение при прокатке лент из порошка / В. П. Северденко, Е. Б. Ложечников // Доклады АН БССР. – 1963. – Т. VII. – № 4.
5. Ложечников Е. Б. К вопросу о боковом давлении при прессовании порошков / Е. Б. Ложечников, Л. С. Богинский // Порошковая металлургия : материалы IX Всесоюзной конф. по порошковой металлургии, Рига 1968 г. – Рига, 1968. – С. 18–20.
6. Дуянов Б. А. Обобщенные решения в теории пластичности / Б. А. Дуянов // Прикладная математика и механика. – 1986. – Т. 50, вып. 3. – С. 483–489.
7. Степаненко, А. В. Роль гидростатического давления в процессах прокатки металлических порошков / А. В. Степаненко, Л. А. Исаевич, В. Е. Харлан // Получение и обработка материалов высоким давлением. – Минск, 1987. – С. 133.
8. Катрус, О. А. Критические скорости при прокатке / О. А. Катрус // Порошковая металлургия. – 1987. – № 1. – С. 34–40.
9. Zemenko, W. N. Herstellung flacher Sinterteile, Schuttverhalten der eingestetzten Pulver / W. N. Zemenko, T. Teubert // Vortrage der Vortragsveranstaltung im rahmen der Hochschulzusammenarbeit. – TU Berlin, 1994. – Pp. 4–6.
10. Опыт получения пористых фильтрующих элементов прокаткой распыленных порошков / В. П. Северденко [и др.] // Пластичность и обработка металлов давлением. – Минск : Наука и техника, 1963.
11. Павлов, Н. Н. Влияние скорости прокатки порошковых материалов из свойства армированных лет / Н. Н. Павлов, В. Н. Цеменко // Материалы респ. науч.-техн. конф., Ташкент, 1985. – Ташкент, 1985. – С. 67–68.
12. Павлов, Н. Н. Определение зоны захвата при прокатке армированных лет из порошков / Н. Н. Павлов, В. Н. Цеменко // Обработка сплошных и слоистых материалов. – Магнитогорск : МГМА, 1996. – С. 30–32.
13. Рыбин, В. А. Физико-химическое исследование базальтового волокна с защитными щелочестойкими покрытиями : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.21 / В. А. Рыбин. – Новосибирск, 2016 – 143 с.

REFERENCES

1. Lozhechnikov E. B. *Prokatka granul i poroshkov. Avtoref. diss. ... dok. tekhn. nauk* [Rolling of granules and powders. Dr. tech. sci. diss. abstr.]. Minsk, 1974, 42 p. (in Russian).
2. Lozhechnikov E. B. *Prokatka poroshkov – progressivnaya tekhnologiya metalloobrabotki* [Rolling of powders – progressive technology of metalworking]. *Promyshlennost' Belorussii* [Industry of Belarus], 1982, № 11. (in Russian).
3. Severdenko V. P., Lozhechnikov E. B. *Raspredelenie udel'nogo davleniya po duge zakhvata pri prokatke lenty iz zheleznogo poroshka* [Distribution of specific pressure along the arc of capture during rolling of a strip of iron powder]. *Doklady AN BSSR* [Reports of the Academy of Sciences of the BSSR], 1963, vol. VII, № 1. (in Russian).
4. Severdenko V. P., Lozhechnikov E. B. *Operezhenie pri prokatke lent iz poroshka* [Leading in rolling of powder strips]. *Doklady AN BSSR* [Reports of the Academy of Sciences of the BSSR], 1963, vol. VII, № 4. (in Russian).
5. Lozhechnikov E. B., Boginsky L. S. [On the issue of lateral pressure during pressing of powders] *Materialy IX Vsesoyuznoi konf. po poroshkovoi metallurgii «Poroshkovaya metallurgiya»* [Materials of the IX All-Union Conference on Powder Metallurgy "Powder metallurgy"]. Riga, 1968, pp. 18–20. (in Russian).
6. Duyanov B. A. *Obobshchennye resheniya v teorii plastichnosti* [Generalized solutions in the theory of plasticity]. *Prikladnaya matematika i mekhanika* [Applied Mathematics and Mechanics], 1986, vol. 50, iss. 3, pp. 483–489. (in Russian).

7. Stepanenko A. V., Isaevich L. A., Harlan V. E. Rol' gidrostaticheskogo davleniya v protsessakh prokatki metallicheskih poroshkov [The role of hydrostatic pressure in the processes of rolling metal powders]. *Poluchenie i obrabotka materialov vysokim davleniem* [Obtaining and processing materials with high pressure]. Minsk, 1987, 133 p. (in Russian).
8. Katrus O. A. Kriticheskie skorosti pri prokatke [Critical speeds during rolling]. *Poroshkovaya metallurgiya* [Powder metallurgy], 1987, № 1, pp. 34–40. (in Russian).
9. Zemenko W. N., Teubert T. Herstellung flacher Sinterteile, Schuttverhalten der eingestetzten Pulver. *Vortrage der Vortragsveraustaltung im rahmen der Hochschulzusammenarbeit*. TU Berlin, 1994, pp. 4–6.
10. Severdenko V. P., i dr. Opyt polucheniya poristyykh fil'truyushchikh elementov prokatkoi raspylennykh poroshkov [Experience in obtaining porous filter elements by rolling sprayed powders]. *Plastichnost' i obrabotka metallov davleniem* [Plasticity and pressure processing of metals]. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1963. (in Russian).
11. Pavlov V. N. Tsemenko N. N. Vliyanie skorosti prokatki poroshkovykh materialov iz svoistva armirovannykh let [The influence of the rolling speed of powder materials on the properties of reinforced metals]. *Materialy resp. nauch.-tekhn. konf.* [Materials of the Republican Scientific and Technical Conference]. Tashkent, 1985, pp. 67–68. (in Russian).
12. Pavlov N. N., Tsemenko V. N. Opredelenie zony zakhvata pri prokatke armirovannykh let iz poroshkov [Determination of the capture zone during rolling of reinforced powder sheets]. *Obrabotka sploshnykh i sloistykh materialov* [Processing of solid and layered materials]. Magnitogorsk, Magnitogorsk State Technical University Publ., 1996, pp. 30–32. (in Russian).
13. Rybin V. A. *Fiziko-khimicheskoe issledovanie bazal'tovogo volokna s zashchitnymi shchelochestoiki-mi pokrytiyami*. Diss. kand. khim. nauk [Physicochemical study of basalt fiber with protective alkali-resistant coatings. Cand. chem. sci. diss.]. Novosibirsk, 2016, 143 p. (in Russian).

Статья поступила в редакцию 12.05.2025 г.

ИОННО-ПЛАЗМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ТОНКИХ ПОКРЫТИЙ *DLC:N*

И. П. Акула, Н. М. Чекан,
В. Г. Залесский, М. Ю. Хома

Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь

*Исследовано влияние состояния азота на структуру и фазовый состав покрытия алмазоподобного углерода, осаждённого из плазмы импульсного катодно-дугового разряда. Показано кратное увеличение концентрации азота в покрытии *DLC:N* при его допировании в процессе роста ионами азота с помощью ионно-лучевого источника. Установлено, что максимальное содержание азота в покрытии *DLC:N* достигает 40,3 ат. %. В структуре алмазоподобного углерода азот находится в виде примеси замещения, образуя sp^2 - и sp^3 -связи с атомами углерода. Рост энергии ионов азота способствует увеличению содержания sp^2 -гибридизированных атомов углерода в *DLC:N* покрытиях со структурой ароматических колец. Полученный тонкопленочный материал является перспективным для получения структур с требуемой электропроводимостью, в частности – для изготовления детекторов ионизирующих излучений.*

Ключевые слова: импульсное катодно-дуговое осаждение, покрытие *DLC:N*, ионное асистирирование, РФЭС, спектроскопия КРС, структура покрытия, фазовый состав

ION-PLASMA PROCESSES OF FORMING THE STRUCTURE OF THIN *DLC:N* COATINGS

I. P. Akula, N. M. Chekan,
V. G. Zaleski, M. Yu. Khoma

Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Republic of Belarus

*The effect of nitrogen state on the structure and phase composition of diamond-like carbon coating deposited from pulsed cathode-arc discharge plasma is studied. A multiple increase in nitrogen concentration in the *DLC:N* coating is shown when it is doped with nitrogen ions during growth using an ion-beam source. It is found that the maximum nitrogen content in the *DLC:N* coating reaches 40,3 at. %. In the structure of diamond-like carbon, nitrogen is in the form of a substitutional impurity, forming sp^2 and sp^3 bonds with carbon atoms. An*

increase in the energy of nitrogen ions contributes to an increase in the content of sp^2 hybridized carbon atoms in DLC:N coatings with an aromatic ring structure. The resulting thin-film material is promising for obtaining structures with the required electrical conductivity, in particular for the manufacture of ionizing radiation detectors.

Keywords: pulsed cathode-arc deposition, DLC:N coating, ion assisting, XPS, Raman spectroscopy, coating structure, phase composition

e-mail: i.akula@phti.by

ВВЕДЕНИЕ

Азот является уникальным химическим элементом в отношении алмаза, поскольку в отличие от других элементов наряду с бором он наиболее легко встраивается в его структуру, замещая атомы углерода. Именно по содержанию азота природные алмазы разделены на два типа: Ia – с агломерацией атомов азота в кристаллической решетке алмаза, Ib – без агломерации и тип II – без содержания азота. Такая особенность делает азот наиболее подходящим элементом для модификации механических и трибологических свойств алмазоподобных углеродных (*diamond-like carbon (DLC)*) пленок и покрытий [1]. Учитывая, что азот содержит 5 валентных электронов, он может являться донорной примесью для углеродных материалов с четвертными ковалентными связями при формировании твердых растворов замещения, изменяя их электрофизические и оптические свойства [2, 3]. Известно также еще одно интересное свойство азота – способность насыщать оборванные валентные связи в DLC материалах, сокращая при этом поверхностную энергию и уменьшая коэффициент трения [4].

При синтезе различных составов азотсодержащих покрытий алмазоподобного углерода (DLC:N) используются те же самые методы, как и для осаждения покрытий DLC [5]. Наиболее широко представлены химические (CVD) методы осаждения, в которых реакционный углеводородсодержащий газ содержит азот, как в молекулярном виде, так и в виде соединений (аммиак и другие) [6]. В настоящее время выполнено большое количество работ по получению покрытий DLC:N посредством микроволновой или радиочастотной плазмы. Было показано, что гидрогенизированные аморфные покрытия α -C:H:N, полученные методом радиочастотного плазмостимулированного химического осаждения из газовой фазы (PECVD) в смеси азота и метана, достигают твердости 38 ГПа [7]. При этом было установлено, что добавление небольшого количества азота приводит к значительному снижению уровня остаточных напряжений при небольшом уменьшении твердости покрытия [7].

По физическим методам осаждения покрытий DLC:N накоплено меньше информации, чем по химическим методам. Имеются лишь единичные работы, посвященные осаждению азотсодержащих покрытий DLC с использованием графитовых мишеней [8]. Кинетическая энергия ионов углерода, взаимодействующих с поверхностью растущего покрытия DLC, для физических методов осаждения обычно составляет около 60–100 эВ [8], при этом она может регулироваться напряжением смещения на подложке. При увеличении энергии ионов азота до 100–200 эВ N/C отношение увеличивается с 0,25 до 0,4; при более высоких энергиях изменение N/C отношения не существенно [8]. Во всех случаях, когда концентрация азота в покрытии становится больше 10 %, происходит сильное уменьшение числа sp^3 -связей углерода [9]. Это в свою очередь ведет к снижению принципиально важных параметров для технического использования покрытий DLC, таких как твердость, ширина запрещенной зоны, показатель преломления. Однако неоспоримым преимуществом таких покрытий является существенное снижение оста-

точных напряжений с 4,0 до 1,7 ГПа [10]. Особо важным для применений такого рода покрытий в электротехнических устройствах является наличие проводимости. Допирование покрытия *DLC* пентавалентным азотом приводит к появлению донорной проводимости и снижению сопротивления. В работе [11] сообщается, что введение в состав покрытия *DLC* большого количества азота с использованием супермагнетронного способа осаждения приводило к рекордно низкому сопротивлению на уровне 0,2 Ом·см. В связи с этим представляется перспективным исследование покрытий *DLC:N* с оптимальным сочетанием значений высокой твердости, износостойкости и низких остаточных напряжений.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ

В настоящей работе покрытия *DLC:N* были получены методом импульсного катодно-дугового осаждения при одновременном облучении растущей пленки азотом с помощью ионно-лучевого источника на вакуумной установке УВНИПА-1-001. В качестве подложек использовались полированные пластины из стали 40Х, ситалла и кремния. Перед нанесением покрытий выполнялась откачка до остаточного давления около 10^{-3} Па. Затем подложки обрабатывались пучком высокоэнергетических ионов аргона с помощью источника «Радикал» при напряжении разряда 3500 В и токе 50 мА. Время обработки составило 30 мин. Образцы покрытий *DLC:N* № 3 и № 4 осаждались в условиях, приведенных в табл. 1, где U_m – начальное напряжение импульсного разряда, U_b – напряжение смещения на подложке, f – частота следования разрядных импульсов, U_i и I_i – напряжение и ток ионного источника. Кроме того были приготовлены два контрольных образца покрытий: без облучения ионами азота, однако в атмосфере азота при давлении 12 МПа (образец № 2) и в вакууме (образец № 1).

Элементный состав покрытий *DLC:N*, типы связей углерода и азота определялись методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). РФЭС спектры были записаны для свежесоздаваемых покрытий на спектрометре ЭС-2401 с использованием отфильтрованного $MgK\alpha$ излучения (1253,6 эВ). Разрешающая способность прибора составляла 1,4 эВ, точность определения положения линий 0,1 эВ. Для очистки и травления внутри камеры образцов использовался пучок ионов Ar с энергией 1 кэВ и плотностью ионного тока 2,3 мкА/см². Фазовый состав осажденных покрытий исследовался с использованием методик спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) на спектрометре Confotec NR-500 (*SOL Instruments*, Беларусь) с использованием длины волны аналитического излучения 532 нм с мощностью 30 МВт. Съём спектра проводился 10 раз в течение 5 с, после чего получался итоговый усредненный спектр.

Табл. 1

Параметры получения покрытий *DLC* и *DLC:N*

№ обр.	Тип покрытия	$P(N_2)$, мПа	Импульсный источник углеродной плазмы			Источник ионов		t , мин	d , мкм
			U_m , В	U_b , В	f , Гц	U_p , В	I_p , А		
1	ta-C	–	300	300	2	–	–	60	0,15
2	ta-C:N	12				–	–	60	0,27
3	ta-C:N	12				500	0,05	55	0,29
4	ta-C:N	10,5				1000	0,05	60	0,28

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как следует из данных РФЭС, при осаждении покрытий *DLC* в атмосфере азота при его парциальном давлении 12 мПа без ионного облучения содержание этого элемента в

покрытии не превышает 11 ат. % (образец № 2). Небольшая концентрация азота обусловлена его низкой реакционной способностью в молекулярном состоянии. В этом случае оценка стандартной энтальпии химической реакции



является положительной и составляет 3,45 эВ. Для протекания реакции (1) требуемая энергия для ее активации расходуется из термической энергии локального разогрева поверхности подложки при соударении с ней ионов углерода за счет высокой кинетической энергии и энергии их рекомбинации

При подаче азота через ионный источник могут формироваться как ионизированные молекулы, так и ионизированные атомы газа. Энергия ионизации для этих двух состояний азота составляет 15,58 и 14,53 эВ соответственно [12]. Сечение ионизации молекулы азота зависит от энергии электронов E_e и равно $1,45 \cdot 10^{-16}$ см² при $E_e = 250$ эВ и $1,03 \cdot 10^{-16}$ см² при $E_e = 500$ эВ [13] (в данном случае сечение ионизации берется для средней энергии электронов на разрядном промежутке при напряжении 500 и 1000 В). Вероятность появления в ионном пучке атомарного ионизированного азота невелика в связи с малым значением сечения ионизации при деструкции молекулы азота:



Сечение ионизации для данного процесса составляет $0,089 \cdot 10^{-16}$ см² при $E_e = 250$ эВ и $0,49 \cdot 10^{-16}$ см² при $E_e = 500$ эВ, т. е. оно в 16 и 21 раз меньше для низкого и высокого значения энергии электронов соответственно. Исходя из этих соображений, можно предположить, что основной компонентой ионного пучка азота являются его ионизированные атомы. В этом случае вместо реакции (1) будет протекать следующая реакция:



Энтальпия этой реакции является отрицательной и составляет -9,69 эВ/атом. Это означает существенно более высокую скорость протекания экзотермической реакции образования химического соединения углерода с азотом. По данным РФЭС концентрация азота в покрытии DLC:N при использовании ионной активации составляет 38–40 ат. %, т. е. наблюдается четырехкратное увеличение его содержания в условиях ионного облучения поверхности роста покрытия по сравнению с осаждением в атмосфере молекулярного азота.

Уменьшение сечения взаимодействия электронов с атомами азота в 1,4 раза при увеличении их энергии с повышением напряжения на промежутке катод–анод ионного источника должно привести к уменьшению количества ионов в ионном пучке и снижению концентрации азота в покрытии. Экспериментальные данные показывают, что при работе ионного источника с напряжением 1000 В концентрация азота пропорционально снижается с 40,4 до 38,0 ат. %. Возможно, положительным эффектом накопления азота в покрытии, несмотря на снижение ионов в облучающем пучке по причине уменьшения сечения реакции ионизации, выступает субимплантация ионов в приповерхностные слои растущей пленки, которая проявляется тем сильнее, чем выше энергия бомбардирующих ионов [14].

Для механических и в большей степени электрических свойств покрытий *DLC* важное значение имеют типы химических связей азота с углеродом. Допирование покрытий *DLC* пентавалентным азотом является эффективным для повышения проводимости в том случае, когда происходит замещение азотом атомов углерода с четырьмя ковалентными σ -связями и образование свободного электрона. На рис. 1 приведены спектры РФЭС остовых уровней энергии электронов (E_j) углерода и азота $C1s$ и $N1s$ для покрытий *DLC:N*, полученных в присутствии азота без ионного облучения (образец № 2) и с облучением при напряжении разряда на ионного источника 500 В (образец № 3) и 1000 В (образец № 4).

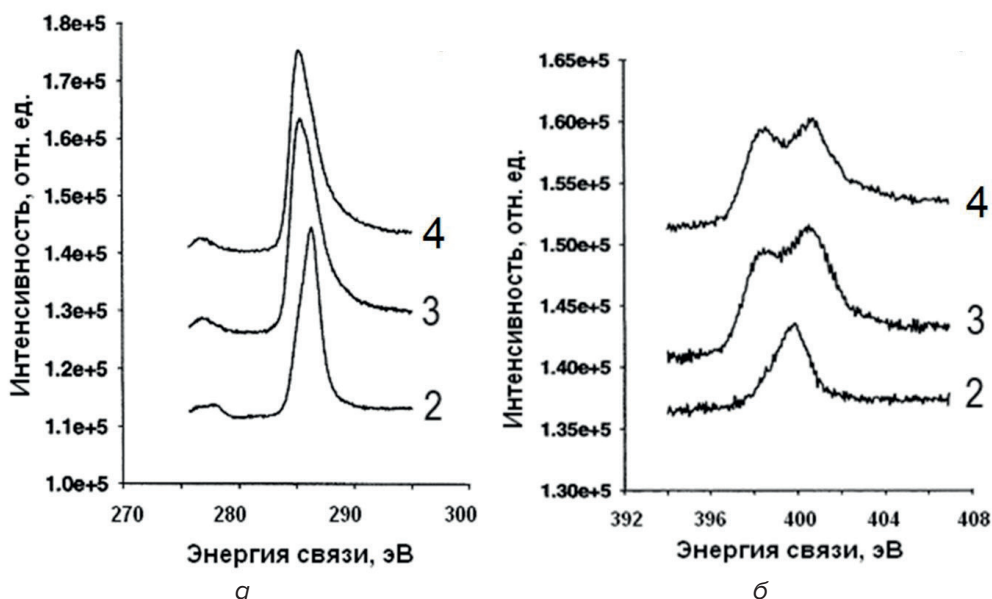


Рис. 1. $C1s$ (а) и $N1s$ (б) спектры РФЭС покрытия $DLC:N$, осажденного без ионного облучения (2) и с облучением ионами азота при ускоряющем напряжении 500 В (3) и 1000 В (4)

Как можно видеть, облучение ионами азота приводит к сдвигу максимума $C1s$ пика в область более низких энергий и сопровождается увеличением концентрации азота в покрытии. Для спектра $N1s$ наблюдается существенное изменение его формы – без облучения ионами азота, имеется единственный пик при $E_b = 399$ эВ, в то время как для покрытий, осажденных с ионным облучением, наблюдается полоса значений энергии электронов в области 397–401 эВ. Детальный анализ спектров с их деконволюцией на составляющие пики, соответствующие тем или иным типам связи атомов углерода и азота между собой, позволил выявить следующие энергетические состояния электронов: 284,6; 285,4; 286,3; 287,7 и 288,8 эВ для уровня $C1s$, которые относятся к химическим связям $C-C (sp^2)$, $C-C (sp^3)$, $C-N (sp^2)$, $C-N (sp^3)$ и $C-O$ соответственно, а также 398,3; 399,8; 401,6 эВ для уровня $N1s$, отражающие ковалентные связи азота с углеродом типа $C-N$, $C=N-C$ и $N-O$ соответственно [4]. Появление небольшого пика, обусловленного взаимодействием углерода и азота с кислородом, является результатом неконтролируемого взаимодействия кислорода остаточной атмосферы вакуумной камеры, содержащей кроме кислорода пары воды, с растущим покрытием, а также контактом образцов покрытий с окружающей атмосферой до проведения анализа РФЭС. Исследование типов химических связей показало увеличение содержания sp^2 -связанного углерода в 1,7 и 1,9 раза при активном азотировании покрытий DLC путем ионного облучения для ускоряющего напряжения ионного источника 500 и 1000 В соответственно. Подобный результат внедрения азота в структуру покрытий DLC является закономерным и многократно наблюдался в других исследованиях [10]. Рост содержания атомов углерода с тремя ближайшими соседями в образце № 4 (табл. 1) следует связать не только с увеличением содержания в нем азота, но также созданием радиационных дефектов и разогревом поверхности при облучении высокоэнергетическими ионами. Азот в покрытии $DLC:N$ находится в двух основных состояниях. В первом случае он формирует одинарные sp^3 -связи с углеродом, что связано с его встраиванием в узлы тетраэдрической структуры. Такое его состояние позволяет высвобождать пятый несвязанный электрон и повышать проводимость углеродного материала. Вторым состоянием азота является структура с чередующимися одинарными и двойными связями с атомами

углерода с образованием ковалентных *s*- и *p*-связей с тремя ближайшими соседями по типу связи в сети из ароматических колец, содержащих азот и углерод. Доля связей первого типа по отношению всем связям азота возрастает в следующей пропорции: 0,2; 0,25 и 0,29 для напряжения разряда ионного источника 0, 500 и 1000 В соответственно, что должно благоприятно сказываться на электрических характеристиках покрытий.

Структура покрытий *DLC:N* была исследована методами спектроскопии КРС (рамановская спектроскопия). Для используемого излучения (в данном случае 532 нм) анализ возможен только для графитовой составляющей структуры покрытий *DLC:N*. Рамановский сдвиг частоты (в см^{-1}), лазерного зондирующего излучения для исследуемых структур представлен на рис. 2. В области 1200–1700 см^{-1} для всех образцов наблюдается широкий спектральный пик, который является характерным для аморфных углеродных материалов. Его появление связано с встречными колебаниями атомов углерода с графитовым типом связи, находящихся как в линейных цепочках, так и ароматических кольцах. Добавка молекулярного азота в объем вакуумной камеры во время осаждения покрытия приводит к некоторому нарушению симметричной формы спектра в области низких частот для образца № 2. Для образцов покрытий *DLC:N*, полученных при ионном облучении, асимметрия спектра становится более заметной (образец № 3), а для образца № 4 наблюдается появление еще одного пика в области 1350 см^{-1} . Такая эволюция спектров обусловлена ростом интенсивности *D* пика, ассоциируемого с коллективными согласованными колебаниями sp^2 -атомов углерода в конфигурации ароматического кольца.

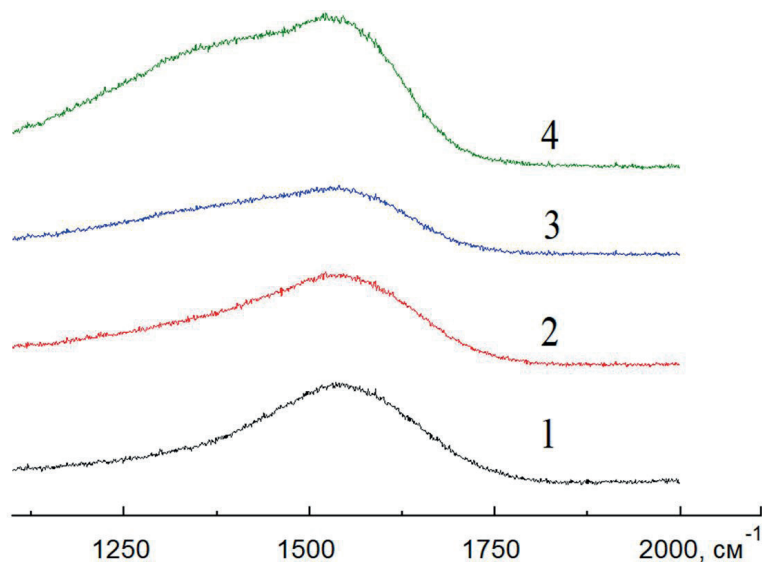


Рис. 2. Спектры КРС для покрытий *DLC:N*, полученных в вакууме (1), атмосфере атомарного азота (2) и при ионном облучении для напряжения ионного источника 500 В (3) и 1000 В (4)

Для анализа состояния углерода в тонкопленочных структурах была выполнена процедура разложения спектров КРС на составляющие пики *D* и *G*. Деконволюция была проведена с помощью функции Гаусса – Лоренца в пакете MathLab. Результаты выделения отдельных пиков из спектра представлены на рис. 3, на котором наблюдается практически полное совпадение аппроксимирующей кривой и спектральной линии для каждого образца. Характеристики полученных пиков *D* и *G* сведены в табл. 2 в виде положения вершин пиков, их интегральной интенсивности I_D и I_G (в относительных единицах), полуширины на полувысоте (*FWHM*), а также отношения интегральных интенсивностей I_D/I_G .

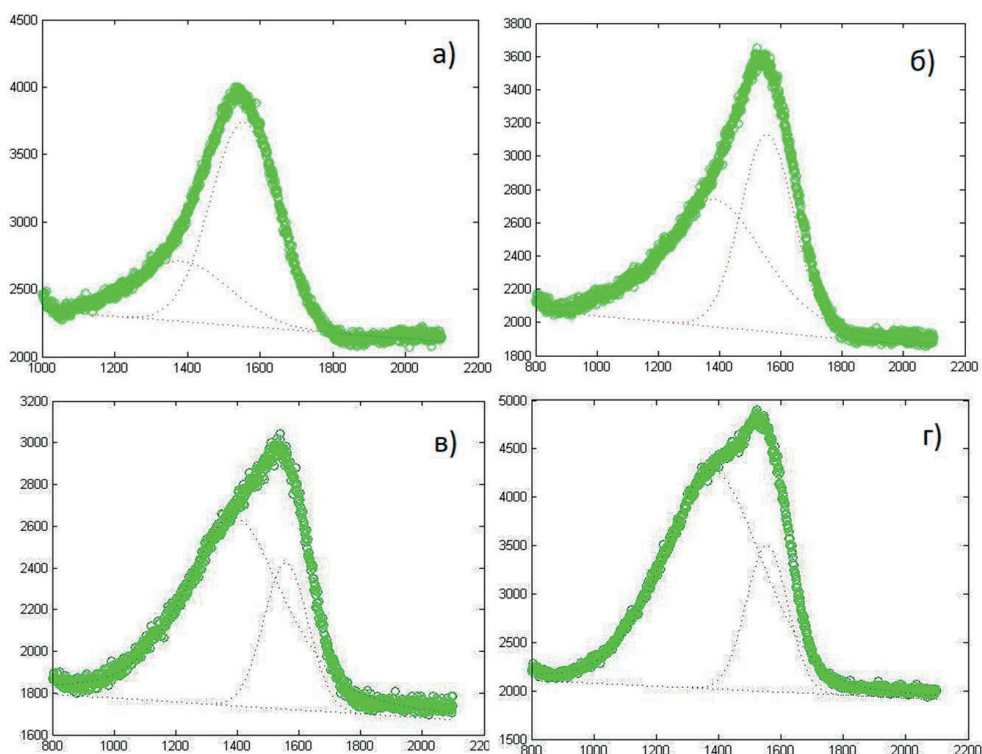


Рис. 3. Разложение пика КРС на компоненты D и G для покрытий $DLC:N$, полученных в вакууме (а), атмосфере атомарного азота (б) и при ионном облучении для напряжения ионного источника 500 В (в) и 1000 В (г)

Табл. 2

Характеристики разложения спектров КРС

N° образца	D пик			G пик			I_D/I_G
	положение, $см^{-1}$	интенсивность, отн. ед.	$FWHM$, $см^{-1}$	положение, $см^{-1}$	интенсивность, отн. ед.	$FWHM$, $см^{-1}$	
1	1383,2	447,9	313,4	1554,5	1512,1	214,8	0,30
2	1383,3	766,4	383,4	1555,5	1186,7	204,1	0,65
3	1389,2	905,2	379,8	1557,8	701,0	169,2	1,30
4	1380,0	2258,1	373,0	1554,8	1506,7	156,7	1,49

Покрытия, получаемые катодно-дуговым испарением, относятся к тетраэдрическому аморфному углероду (ta-C) и характеризуются высоким (до 95 ат. %) содержанием sp^3 -связанных атомов углерода [15]. Вид пика на рис. 3а является типичным для покрытия ta-C (образец N° 1) и характеризуется высокой степенью симметрии, относительно малой шириной ($FWHM \approx 310 \text{ см}^{-1}$) и низкой интенсивностью D пика на фоне G пика. Присутствие азота при получении образца N° 2 привело к заметному возрастанию ширины и интенсивности спектральной линии D пика при одновременном сужении и небольшом смещении в область более высоких частот G пика. Эти характерные признаки графитизации структуры покрытия проявляются еще в большей степени при использовании облучения ионами азота формируемого покрытия, как это можно видеть из рис. 3в и 3г и анализа данных табл. 2. Как следует из представленных данных, образец N° 4 является наиболее «графитизированным» и характеризуется некоторым упорядочением структу-

ры в виде пакетов графитовых слоев, о чем свидетельствует высокое отношение интенсивностей D и G пиков.

Данные по спектроскопии КРС согласуются с данными по РФЭС. Оба метода показывают последовательное изменение содержания типов связей от sp^3 к sp^2 для покрытий, полученных в вакууме, азотсодержащей среде, а также облученных ионами азота при низкой и высокой энергии.

Анализ данных для всех четырех образцов показывает, что с точки зрения структуры алмазоподобного углерода как азотирование, так и ионное облучение приводят к увеличению содержания sp^2 -связанных атомов углерода и неизбежной графитизации. Однако этот процесс управляем, и может быть отрегулирован условиями формирования тонкопленочных структур, используя сравнительно невысокие энергии ионов (порядка сотен эВ) для получения покрытий с высоким содержанием азота, встроенного в структуру покрытия DLC , при минимальном изменении его фазового состава.

Вместе с тем трудно решаемой задачей является управление процессом встраивания азота и формирования структур с определенными – четвертными, либо тройными связями азота с атомами углерода. От этого во многом зависят механические, электрические и оптические свойства алмазоподобного углерода, допированного азотом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На формирование структуры покрытий $DLC:N$ существенное влияние оказывает способ введения азота в их состав. При осаждении покрытий $DLC:N$ из углеродной плазмы импульсного катодно-дугового разряда в атмосфере азота при давлении 12 мПа концентрация этого элемента не превышает 11 ат. %, что обусловлено высоким энергетическим барьером образования химических связей с углеродом для молекулярного азота. Азотирование посредством облучения ионами азота поверхности растущей алмазоподобной углеродной пленки приводит к кратному увеличению его концентрации в результате активации из-за выделения большого количества энергии при рекомбинации ионизированных молекул в зоне реакции. Максимальное содержание азота в покрытии $DLC:N$ составило 40,3 ат. % при ускоряющем напряжении ионного источника 500 В. Дальнейшее повышение напряжения приводит к снижению концентрации этого элемента вследствие уменьшения сечения ионизации молекулярного азота с ростом энергии электронов, генерируемых в межэлектродном пространстве ионного источника. Азот встраивается в структуру алмазоподобного углерода в виде примеси замещения в углах структуры как с тройной, так и четвертной координацией, образуя sp^2 - и sp^3 -связи с атомами углерода типа C–N и C=N–C соответственно. Следствием азотирования является повышение количества sp^2 -связанных атомов углерода в покрытии, что подтверждается данными как РФЭС, так и спектроскопии КРС. При этом высокая энергия ионов азота способствует графитизации покрытия в результате тепловыделения и значительного нагрева соударительной области в растущем покрытии.

Данные по структуре и фазовому составу покрытий $DLC:N$ в дальнейшем будут использованы для анализа механических, трибологических и электрических свойств полученных тонкопленочных структур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nitrogen in diamond / M. N. Ashfold [et al.] // Chemical Reviews. – 2020. – Vol. 120. – Pp. 5745–5794.
2. Investigation of the electrical properties of electrochemically grown DLC films doped with specific elements (S, N, Cu) in Schottky structures as interlayers / L. M. Balıkcı [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2025. – Vol. 1010. – P. 178096.
3. Safari, R. Optical and electrical properties of N–DLC films deposited by atmospheric pressure DBD plasma: Effect of deposition time / R. Safari, F. Sohbatzadeh, T. Mohsenpour // Surfaces and Interfaces. – 2020. – Vol. 21. – P. 100795.

4. Mabuchi, Y. Effect of sp^2/sp^3 bonding ratio and nitrogen content on friction properties of hydrogen-free DLC coatings / Y. Mabuchi, T. Higuchi, V. Wehnacht // *Tribology International*. – 2013. – Vol. 62. – Pp. 130–140.
5. Muhl, S. A review of the preparation of carbon nitride films / S. Muhl, J. M. Méndez // *Diamond and Related Materials*. – 1999. – Vol. 8. – Pp. 1809–1830.
6. Zhang, Y. Crystalline carbon nitride films formation by chemical vapor deposition / Y. Zhang, Z. Zhou, H. Li // *Applied Physical Letters*. – 1996. – Vol. 68. – Pp. 634–636.
7. Freire, F. L. Amorphous hydrogenated carbon-nitrogen films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition / F. L. Freire // *Japan Journal of Applied Physics*. – 1997. – Vol. 36. – Pp. 4886–4892.
8. Preparation of CN_x films by ion beam assisted filtered cathodic arc deposition / C. Spaeth [et al.] // *Diamond and Related Materials*. – 1997. – Vol. 6. – Pp. 626–630.
9. X-ray diffraction studies of the effects of N incorporation in amorphous CN_x materials / J. K. Walters [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 1998. – Vol. 83. – Pp. 3529–3534.
10. Effect of nitrogen doping on the mechanical and tribological properties of hydrogen-free DLC coatings deposited by arc-PVD at an industrial scale / V. H. Tapia-Ramírez [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2025. – Vol. 499. – P. 131825.
11. Kinoshita, H. Preparation of electrically conductive diamond-like carbon films using $i-C_4H_{10}/N_2$ supermagnetron plasma / H. Kinoshita, T. Hando, M. Yoshida // *Journal of Applied Physics*. – 2001. – Vol. 89. – Pp. 2737–2741.
12. Mode of access: https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_
13. Electron-impact ionization cross sections for nitrogen molecule from 250 to 8000 eV / Z. Shen [et al.] // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 2018. – Vol. 225. – Pp. 42–48.
14. The role of substrate bias and nitrogen doping on the structural evolution and local elastic modulus of diamond-like carbon films / S. R. Polaki [et al.] // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2017. – Vol. 50, Is.17. – P. 175601.
15. Diamond-like coatings prepared by the filtered cathodic arc technique for minting application / M. S. Leu [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – Vol. 177. – Pp. 566–572.

REFERENCES

1. Ashfold M. N., Goss J. P., Green B. L., May P. W., Newton M. E., Peaker C. V. Nitrogen in diamond. *Chemical Reviews*, 2020, vol. 120, pp. 5745–5794.
2. Balıkcı L. M., Taşcıoğlu İ., Ulusoy M.U.R.A.T., Vahid A. F., Altındal Ş. Investigation of the electrical properties of electrochemically grown DLC films doped with specific elements (S, N, Cu) in Schottky structures as interlayers. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, vol. 1010, p. 178096.
3. Safari R., Sohbatazadeh F., Mohsenpour T. Optical and electrical properties of N-DLC films deposited by atmospheric pressure DBD plasma: Effect of deposition time. *Surfaces and Interfaces*, 2020, vol. 21, p. 100795.
4. Mabuchi Y., Higuchi T., Wehnacht V. Effect of sp^2/sp^3 bonding ratio and nitrogen content on friction properties of hydrogen-free DLC coatings. *Tribology International*, 2013, vol. 62, pp. 130–140.
5. Muhl S., Méndez J. M. A review of the preparation of carbon nitride films. *Diamond and Related Materials*, 1999, vol. 8, pp. 1809–1830.
6. Zhang Y., Zhou Z., Li H. Crystalline carbon nitride films formation by chemical vapor deposition. *Applied Physical Letters*, 1996, vol. 68, pp. 634–636.
7. Freire F. L. Amorphous hydrogenated carbon-nitrogen films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Japan Journal of Applied Physics*, 1997, vol. 36, pp. 4886–4892.
8. Spaeth C., Kfihn M., Kreissig U., Richter F. Preparation of CN_x films by ion beam assisted filtered cathodic arc deposition. *Diamond and Related Materials*, 1997, vol. 6, pp. 626–630.
9. Walters J. K., Kühn M., Spaeth C., Dooryhee E., Newport R. J. X-ray diffraction studies of the effects of N incorporation in amorphous CN_x materials. *Journal of Applied Physics*, 1998, vol. 83, pp. 3529–3534.
10. Tapia-Ramírez V. H., Mondragón-Rodríguez G. C., Bravo-Sanchez M., Martínez-Olvera F., Cáceres-Díaz L. A., Félix-Martínez C., González-Carmona J. M. Effect of nitrogen doping on the mechanical and tribological properties of hydrogen-free DLC coatings deposited by arc-PVD at an industrial scale. *Surface and Coatings Technology*, 2025, vol. 499, p. 131825.

11. Kinoshita H., Hando T., Yoshida M. Preparation of electrically conductive diamond-like carbon films using $i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{N}_2$ supermagnetron plasma. *Journal of Applied Physics*, 2001, vol. 89, pp. 2737–2741.
12. Available at: https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_
13. Shen Z., Wang E., Gong M., Shan X., Chen X. Electron-impact ionization cross sections for nitrogen molecule from 250 to 8000 eV. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2018, vol. 225, pp. 42–48.
14. Polaki S. R., Ganesan K., Srivastava S. K., Kamruddin M., Tyagi A. K. The role of substrate bias and nitrogen doping on the structural evolution and local elastic modulus of diamond-like carbon films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2017, vol. 50, is.17, p. 175601.
15. Leu M. S., Chen S. Y., Chang J. J., Chao L. G., Lin W. Diamond-like coatings prepared by the filtered cathodic arc technique for minting application. *Surface and Coatings Technology*, 2004, vol. 177, pp. 566–572.

Статья поступила в редакцию 12.05.2025 г.

УПРОЧНЕНИЕ СТАЛИ 40Х ПОКРЫТИЕМ ZrCN

¹И. П. Акула, ¹Н. М. Чекан, ¹М. Ю. Хома,
²М. Р. Рамэш, ²Ш. Джодараши, ²Р. Кадоли

¹Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси,
г. Минск, Республика Беларусь

²Национальный технологический институт Карнатака,
г. Суратакал, Республика Индия

Методом катодного дугового осаждения в вакууме получены покрытия ZrN, ZrCN на поверхности полированных образцов из стали 40Х, используемой для изготовления штоков гидравлических цилиндров. Исследовано химический состав фазовое состояние осажденных покрытий, их механотрибологические характеристики, адгезия к основе. Показано, что повышение содержания углерода в покрытии приводит к более развитой морфологии поверхности. Наличие покрытия ZrCN позволяет существенно улучшить поверхностные свойства стали 40Х: микротвердость НК повышается до 50 ГПа при снижении коэффициента сухого трения скольжения с 0,9 до 0,3.

Ключевые слова: катодно-дуговое осаждение, покрытие ZrCN, твердость, трение, адгезия

STRENGTHENING OF 40Cr STEEL WITH ZrCN COATING

¹I. P. Akula, ¹N. M. Chekan, ¹M. Yu. Khama,
²M. R. Ramesh, ²Sh. Joladarashi, ²R. Kadoli

¹Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Republic of Belarus

²National Institute of Technology Karnataka Surathkal,
Surathkal, Republic of India

ZrN, ZrCN coatings were obtained on the surface of polished samples of 40Cr steel used to manufacture hydraulic cylinder rods using the method of cathodic arc deposition in vacuum. The chemical composition, phase state of the deposited coatings, their mechanical and tribological characteristics, and adhesion to the base were studied. It was shown that an increase in the carbon content in the coating leads to a more developed surface morphology. The presence of the ZrCN coating allows for a significant improvement in the surface properties of 40Cr steel: the microhardness of NC increases to 50 GPa with a decrease in the coefficient of dry sliding friction from 0,9 to 0,3.

Keywords: cathodic arc deposition, ZrCN coating, hardness, friction, adhesion

e-mail: mihmauzer@phti.by

ВВЕДЕНИЕ

Современные технологии физического и химического осаждения покрытий из паровой фазы позволяют поднять твердость поверхности изделия из стали до уровня 25–30 ГПа. В последние годы появились композиционные покрытия, содержащие наноразмерные кристаллиты нитридов переходных металлов и их твердых растворов, окруженные матрицей аморфных материалов, нерастворимых в кристаллических нитридах или карбонитридах [1, 2]. Такие покрытия характеризуются очень высокой твердостью, которая является результатом комплексного упрочнения путем формирования твердых растворов замещения, придания материалу ультрадисперсной зёрненной структуры (зернограничное упрочнение Холла – Петча), образования композитов в виде кристаллических и аморфных фаз, выделяющихся на межзёрненных границах и предотвращающих зернограничное проскальзывание. Наиболее известными наноконпозиционными покрытиями являются тонкопленочные материалы на основе nc-TiAlN/a-Si₃N₄, CrAlN, ZrTiN, nc-TiN/a-BN, nc-ZrCN/a-C, TiC/a-SiC:H/a-C:H и другие, включая многослойные покрытия на их основе. Для некоторых из них твердость достигает значений 60 ГПа [3], что значительно превышает величину 40 ГПа, принятую в качестве нижней границы сверхтвердых материалов, и вплотную приближается к твердости алмазоподобных материалов и природного алмаза. Введение в состав покрытий алюминия и хрома обеспечивает покрытиям нитридной керамики термостойкость по отношению к окислению до 1200 °С.

Существенным недостатком особо твердых и сверхтвердых покрытий является их высокая хрупкость [4] вследствие высокого уровня остаточных напряжений. Поэтому предпринимаются попытки создания покрытий, которые наряду с высокой твердостью могли бы обладать достаточной устойчивостью к трещинообразованию.

В статье исследуется влияние условий формирования покрытий ZrCN на поверхностные характеристики стали 40Х.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ

Покрытие ZrCN осаждалось на вакуумной установке УВНИПА-1-001 катодно-дуговым методом, реализация которого схематически представлена на рис. 1. Образцы (1) устанавливались в вакуумной камере (2) на металлическом держателе (5), закрепленном на центральной позиции карусели (11). Установка оснащена источником ионов (6) для очистки поверхностей деталей перед нанесением покрытий. Металлическая плазма формировалась с помощью источника стационарной металлической плазмы (3). Источник плазмы оснащен системой электромагнитных катушек (4), предназначенных для удержания и перемещения катодного пятна на поверхности катода, фокусировки потока плазмы. Реакционные газы (ацетилен, азот) подавались в вакуумную камеру из баллонов (7) через систему газового напуска (8). Контроль давления газов в вакуумной камере выполнялся посредством вакуумметра (9). Датчиком давления для вакуумметра служит магниторазрядный ионизационный преобразователь (10).

В качестве реакционного углеводородсодержащего газа использовался ацетилен, молекулы которого диссоциировали в металлической плазме под воздействием бомбардировки их ионами, эжектируемыми с распыляемой катода. В качестве основы использовались образцы из полированной стали 40Х Ø 20×4 мм и пластины полированного кремния. Поверхность стальных образцов была предварительно обработана до 14 класса шероховатости (*Rz* 0,032–0,05 мкм). Покрытия формировались при следующих

условиях: ток горения катодной дуги 90 А, давление азота 18 мПа, давление ацетилена 6,5–27 мПа, напряжение смещения на основе -50 В, время осаждения 15 мин (табл. 1). Толщина сформированных покрытий определялась с помощью интерферометрического микроскопа МИИ-4 и составила 2,2–2,7 мкм.

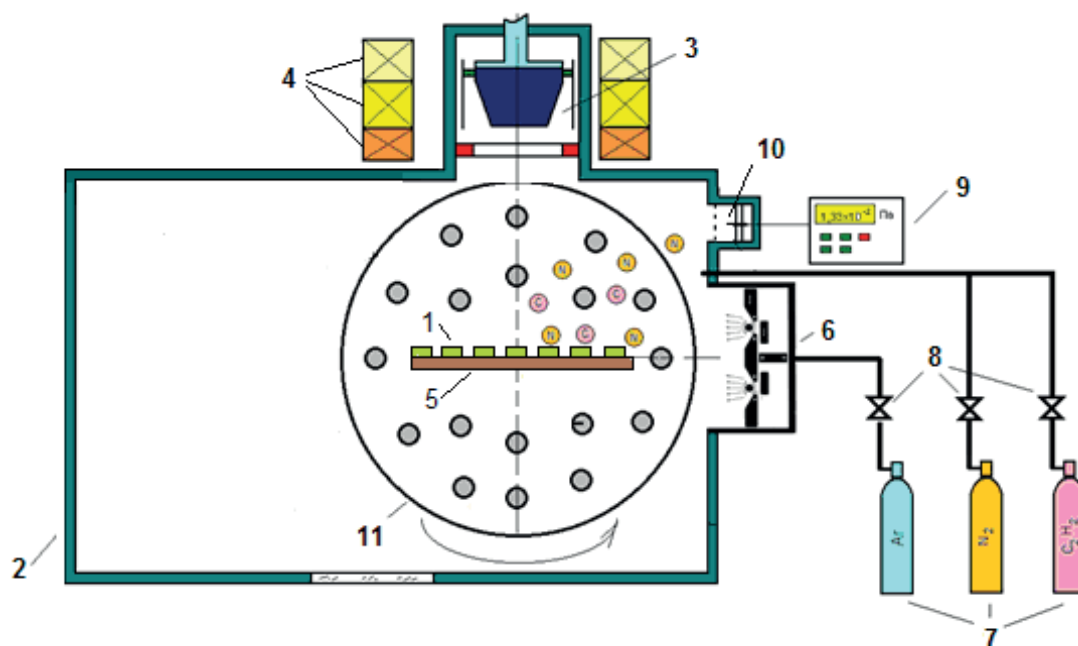


Рис. 1. Схема эксперимента по осаждению покрытий

Для анализа фазового состава сформированных покрытий в настоящей работе использовался рентгеновский дифрактометр ДРОН-3 (излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0,1540$ нм) в геометрии Брэгга – Брентано. Морфология поверхности износостойких покрытий была исследована при помощи атомной силовой микроскопии (АСМ) на приборе Нанотоп-206 в контактном режиме. Твердость покрытий определялась методом индентирования на микротвердомере ПМТ-3 с использованием наконечника Кнупа при нагрузке 20 г. Исследования трибологических характеристик проводилось на трибометре типа «палец – плоскость диска» при следующих условиях: палец (контртело) – шарик из стали ШХ15 диаметром 5,5 мм и твердостью 63 HRC; радиус траектории трения 10 мм; нагрузка на образец 1 Н; частота вращения диска – 80 об/мин¹.

Табл. 1

Условия получения покрытий ZrCN

№ эскп.	Ток дуги, А	Давление газа, мПа		$U_{\text{см}}, \text{В}$
		N_2	C_2H_2	
1	90	18	–	-50
2			6,5	
3			8,0	
4			11,0	
5			15,0	
6			27,0	

Исследование адгезионной прочности композиционных покрытий к основе из стали 40Х проводилось на скретч-тестере JLST022 (Южная Корея), оборудованном датчиком акустической эмиссии (АЭ), который позволяет определить момент начала растрескивания материала под индентором и динамику развития трещин.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены результаты исследования скорости осаждения покрытий ZrCN. Подача реакционного газа (ацетилен) в вакуумную камеру показывает, что скорость роста покрытий возрастает с увеличением давления газа. Вероятно, это связано с тем, что при напуске в вакуумную камеру ацетилена происходит диссоциация его молекул с образованием на поверхности растущего покрытия как соединений карбидов и карбонитридов металла, так и формированием фазы свободного углерода, представленного в аморфном виде. Т. е. углерод прекурсора в данном случае активно участвует в формировании фаз растущего покрытия.

Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что при осаждении покрытия ZrN формируется структура, имеющая ГЦК решетку с текстурой (111) [5], как можно видеть на рис. 3а.

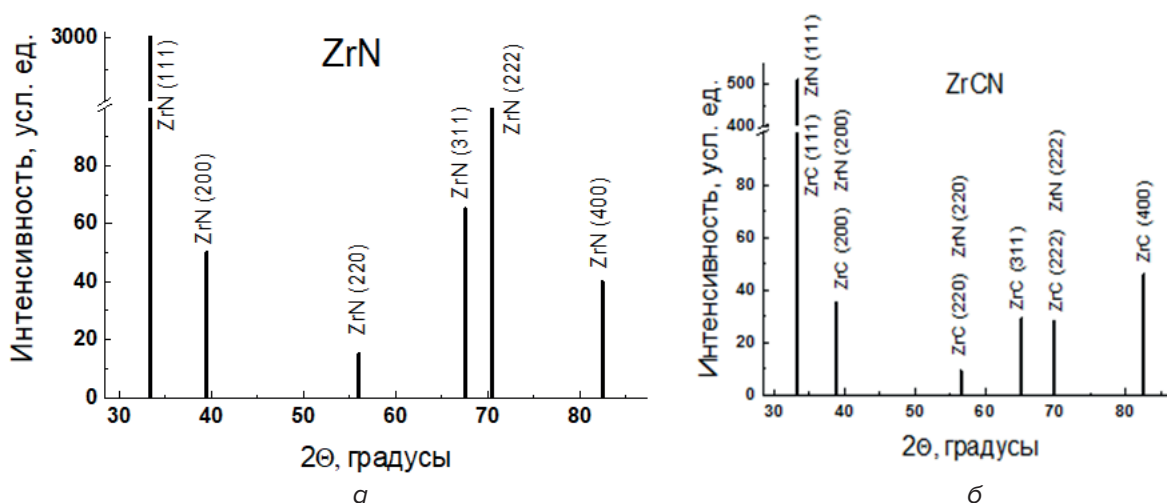


Рис. 3. Пики рентгенограммы покрытия нитрида циркония ZrN (а) и карбонитрида циркония ZrCN (б)

Подача ацетилена в вакуумную камеру приводит к образованию фазы карбида циркония ZrC с хорошо сформированной кристаллической структурой с проявлением текстуры (111). Для образца № 5 расчетное межплоскостное расстояние составило 0,271 нм, в то время как табличное значение — 0,270 нм. Незначительные расхождения свидетельствуют о наличии в формируемой структуре точечных дефектов в виде вакансий [5].

Исследование фазового состава ZrCN покрытия показало, что уровень сигнала от наиболее интенсивной линии (111) находится между значениями для ZrN и ZrC (рис. 3б), что может говорить о хорошем перемешивании фаз карбида циркония и нитрида циркония [6]. Рентгенофазовый анализ свидетельствует, что полученный тонкопленочный материал является композиционным с кристаллитами ZrCN, равномерно расположенными по объему осажденного материала.

На рис. 4 представлены изображения поверхности покрытия ZrCN, осажденных при различном давлении ацетилена. Можно видеть, что поверхность образцов является очень гладкой и фактически повторяет морфологию основы — кремния. При этом на

поверхности наблюдаются отдельные образования с высотой порядка 0,07–0,15 мкм, которые вероятно являются каплями нейтрального циркония, эжектированного с поверхности катода из области катодных пятен. Шероховатость поверхности меняется незначительно в ходе роста давления реакционного углеводородного газа и находится в пределах Ra 2,2–5,6 нм, за исключением образца, представленного на рис. 4е, где параметр Ra составил 16,8 нм.

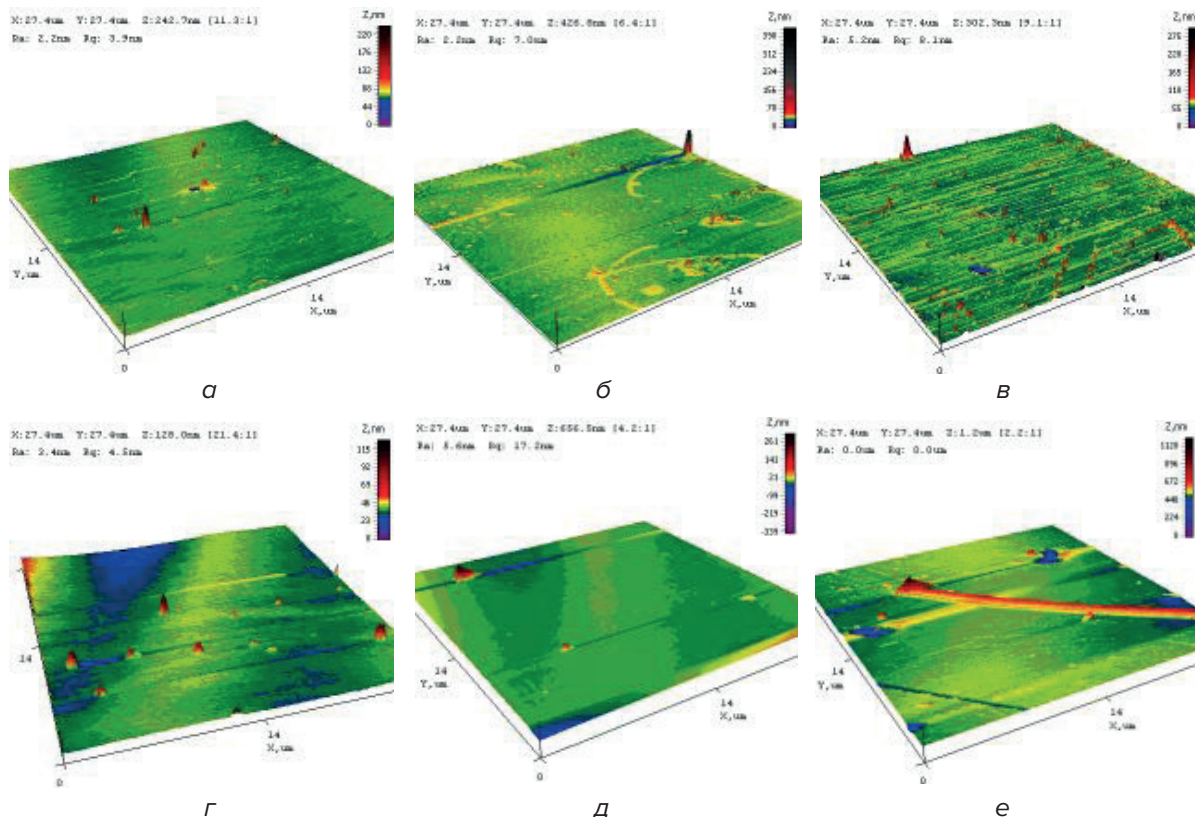


Рис. 4. Морфология поверхности покрытий ZrCN, полученных при давлении ацетилена 0 Па (а); 6,5 мПа (б); 8,0 мПа (в); 11,0 мПа (г); 15,0 мПа (д); 27,0 мПа (е)

Для карбонитрида циркония увеличение давления реакционного газа приводит к росту шероховатости поверхности и более развитой морфологии. Вероятно, это связано с ростом на поверхности основы столбчатых структур, характерных для низкоэнергетических процессов синтеза тонкопленочных материалов.

Результаты определения твердости покрытий ZrCN по восстановленному отпечатку на поверхности стали представлены на рис. 5. Давление реакционного газа оказывает определяющее влияние на твердость сформированных покрытий. Повышение давления ацетилена приводит к двукратному росту твердости покрытия с 23 до 49 ГПа. Вероятно, такое поведение связано с упрочнением посредством формирования твердого раствора углерода путем замещения азота в кристаллической решетке ZrN, а также формированием композиционного покрытия с выделением свободного аморфного гидрогенизированного алмазоподобного углерода на периферии зерен карбонитрида циркония.

При этом формируется материал покрытия с ультрадисперсной зеренной структурой, обеспечивающей зернограницное упрочнение. В результате проявления трех механизмов упрочнения появляется возможность получать сверхтвердые (свыше 40 ГПа) наноконпозиционные покрытия циркониевой керамики, как это видно из рис. 5.

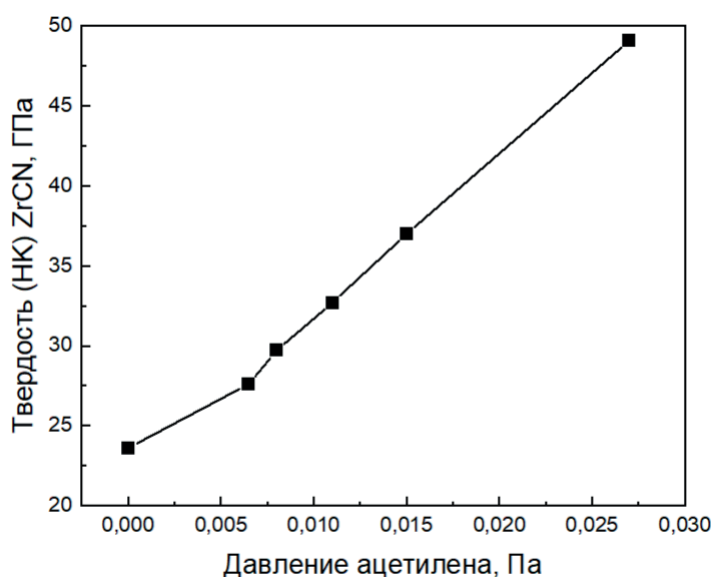


Рис. 5. Твердость покрытий ZrCN, полученных при различном давлении ацетилена

На рис. 6 представлены сравнительные результаты трибологических испытаний для покрытий ZrCN.

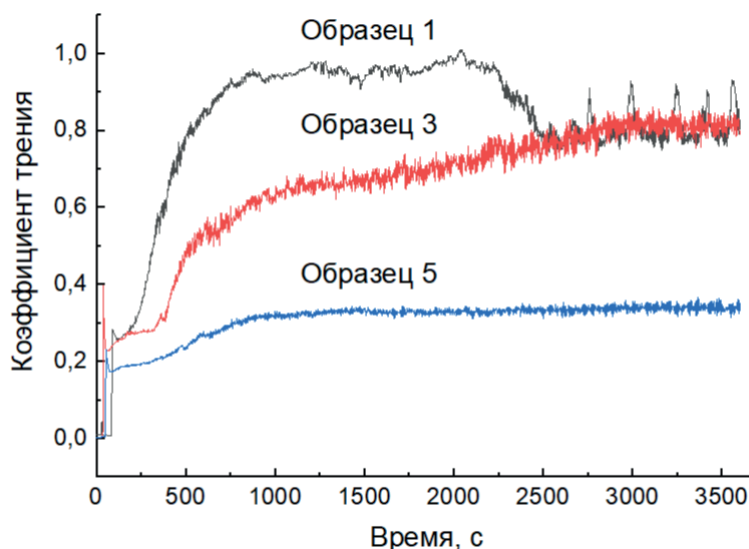


Рис. 6. Результаты трибологических испытаний образцов с покрытием ZrCN, полученных при давлении C_2H_2 : 0 Па (образец 1), 8,0 мПа (образец 3), 15,0 мПа (образец 5)

Результаты трибологических испытаний для покрытий на основе циркония, представленные на рис. 6, показывают существенное снижение коэффициента трения с устоявшегося значения около 0,95 до 0,3 по мере роста давления ацетилена в вакуумной камере. Вероятно, с повышением давления ацетилена в вакуумной камере в покрытии происходит накопление «лишнего» (избыточного) углерода, который не в состоянии прореагировать с атомами металла. Избыток углерода в тонкопленочном материале приводит к формированию аморфного алмазоподобного углерода, обеспечивающей низкие коэффициенты сухого трения. Очевидно, что избыток углерода играет роль твердой смазки в условиях сухого трения. Наличие пиковых выбросов на графиках трения, характерных в большей степени для образца 1 (ZrN) и в меньшей степени для об-

разца 3 (ZrCN), вероятно, связано с появлением и постепенным удалением в течение 2–5 мин продуктов абразивного износа контртела, твердость которого существенно ниже твердости покрытия. Подтверждением данного факта является возврат графиков на прежний уровень после удаления продуктов износа из области дорожки трения. Стоит также отметить, что для образцов покрытия с более высоким содержанием углерода график коэффициента трения имеет более гладкий вид, без ярко выраженных флуктуаций (образец 5). Период приработки между исследуемым покрытием и контртелом для всех тестов примерно одинаковый и составляет около 500 с.

На рис. 7 приведены фрагменты треков индентирования покрытий ZrCN. Можно видеть, что появление в составе покрытия углерода (образцы 3 и 5) приводит к появлению на периферии царапины достаточно развитой сети трещин.

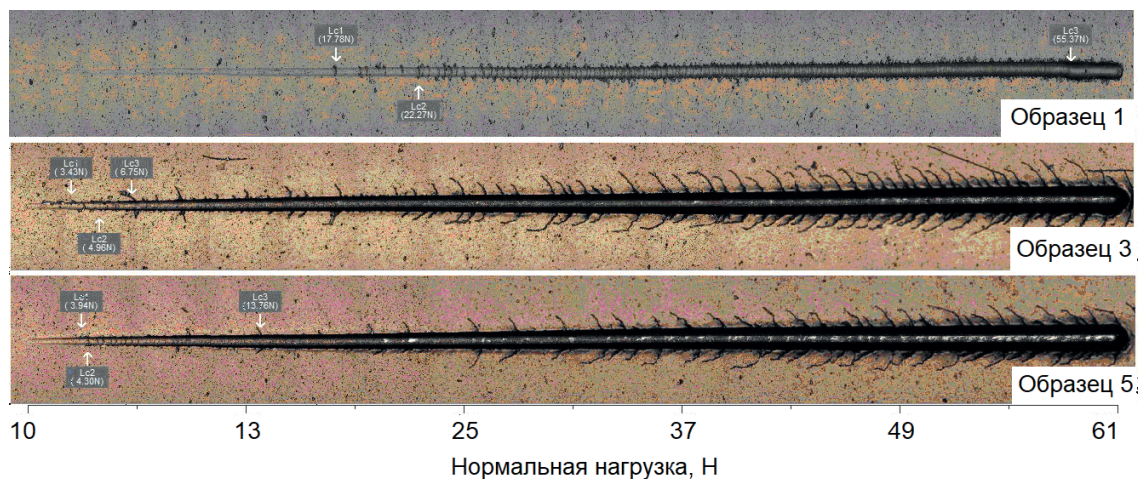


Рис. 7. Фрагменты дорожек скретч-тестирования покрытия ZrCN ('20)

Причем для образца 2 эти трещины появляются на самой ранней стадии, уже при нагрузке на индентор порядка 7 Н. Для покрытия ZrN (образец 1) такие трещины отсутствуют во всем диапазоне прилагаемых нагрузок. Вероятно, такое поведение связано с высоким уровнем внутренних напряжений сжатия для тонкопленочного материала карбонитрида циркония, а также смятия покрытия под индентором на достаточно мягкой основе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы свойства поверхности стали 40X, упрочненной композиционным покрытием ZrCN/a-C. Установлено образование фаз карбида циркония и нитрида циркония, зерна которых равномерно расположены по объему тонкопленочного материала. Показано, что повышение содержания углерода в покрытии приводит к более развитой морфологии поверхности. Наличие покрытия ZrCN позволяет существенно улучшить поверхностные свойства стали 40X: микротвердость НК повышается до 50 ГПа при снижении коэффициента сухого трения скольжения с 0,9 до 0,3. В то же время наличие свободного углерода в покрытии способствует снижению его трещиностойкости. Поэтому, для получения максимального эффекта повышения рабочего ресурса изделий из стали 40X требуется определить условия формирования покрытия для каждого конкретного случая применения.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ по договору T23ИНДГ-008 и департамента науки и технологий (DST) Министерства образования и науки Республики Индия (проект DST P-40/2023).

ЛИТЕРАТУРА

1. Musil, J. Hard Nanocomposite Coatings / J. Musil, P. Zeman, P. Baroch // *Comprehensive Materials Processing*. – 2014. – Pp. 325–353.
3. Microstructure, residual stress and hardness study of nanocrystalline titanium–zirconium nitride thin films / D. Escobar [et al.] // *Ceramics International*. – 2015. – Vol. 41, iss. 1, Part B. – Pp. 947–952.
3. Chang, Y. Structural and mechanical properties of AlTiN/CrN coatings synthesized by a cathodic-arc deposition process / Y. Chang, Sh. Yang, D. Wang // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – Vol. 201, iss. 7. – Pp. 4209–4214.
4. Veprek, S. Industrial application of superhard nanocomposite coatings / S. Veprek, M. J. G. Veprek-Heijman // *Surface and Coating Technology*. – 2008 – Vol. 202, iss. 21. – Pp. 5063–5073.
5. Быстров, П. А. Плазмохимический синтез карбидных соединений в потоке металлической плазмы вакуумно-дугового разряда / П. А. Быстров, Н. З. Ветров, А. А. Лисенков // *Письма в журнал технической физики*. – 2008. – Т. 34, вып. 17. – С. 20–25.
6. Повышение эксплуатационных свойств вырубных пуансонов путем нанесения тонких пленок карбонитрида циркония / С. Р. Онысько [и др.] // *Вестник Брестского государственного технического университета. Серия: Машиностроение*. – 2010. – № 4. – С. 34–36.

REFERENCES

1. Musil J., Zeman P., Baroch P. Hard Nanocomposite Coatings. *Comprehensive Materials Processing*, 2014, pp. 325–353.
3. Escobar D., et al. Microstructure, residual stress and hardness study of nanocrystalline titanium–zirconium nitride thin films. *Ceramics International*, 2015, vol. 41, iss. 1, part B, pp. 947–952.
3. Chang Y., Yang Sh., Wang D. Structural and mechanical properties of AlTiN/CrN coatings synthesized by a cathodic-arc deposition process. *Surface and Coatings Technology*, 2006, vol. 201, iss. 7, pp. 4209–4214.
4. Veprek S., Veprek-Heijman M. J. G. Industrial application of superhard nanocomposite coatings. *Surface and Coating Technology*, 2008, vol. 202, iss. 21, pp. 5063–5073.
5. Bystrov P. A., Vetrov N. Z., Lisenkov A. A. Plazmokhimicheskii sintez karbidnykh soedinenii v potoke metallicheskoj plazmy vakuumno-dugovogo razryada [Plasma-chemical synthesis of carbide compounds in a metal plasma flow of a vacuum arc discharge]. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoi fiziki* [Technical Physics Letters], 2008, vol. 34, iss. 17, pp. 20–25. (in Russian).
6. Onys'ko S. R., Sazonov M. I., Hwisevich V. M., Chekan N. M., Akula I. P. Povyshenie ekspluatatsionnykh svoistv vyrubnykh puansonov putem naneseniya tonkikh plenok karbonitrida tsirkoniya [Improving the performance properties of cutting punches by thin films of zirconium carbonitride deposition]. *Vestnik Brestskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Seriya: Mashinostroenie* [Herald of Brest State Technical University. Series: Mechanical Engineering], 2010, № 4, pp. 34–36. (in Russian).

Статья поступила в редакцию 21.08.2025 г.

ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ И СТОЙКОСТЬ К АБРАЗИВНОМУ ИЗНАШИВАНИЮ КОМПОЗИТОВ $ZrB_2-SiC-TaB_2$ С РАЗЛИЧНЫМ ТИПОМ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ

^{1,2}А. С. Буяков, ¹В. В. Шмаков, ^{1,2}С. П. Буякова

¹Институт физики прочности и материаловедения
Сибирского отделения Российской академии наук,
г. Томск, Российская Федерация

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, Российская Федерация

Исследовано влияние типа структурной организации композиционных керамических материалов системы $ZrB_2-SiC-TaB_2$ на его трещиностойкость, прочность при изгибе и стойкость к абразивному изнашиванию. Обнаружено, что формирование структуры «композит в композите», когда композиционная матрица ZrB_2-SiC армируется композиционными включениями TaB_2-SiC , величина которых существенно превышает средний размер зерна, обеспечивает заметный прирост механических параметров определяющих эксплуатационные характеристики материала, по сравнению с композитом, структура которого была сформирована по принципу распределения однофазных включений в однофазной матрице. Обнаруженный эффект обусловлен действием остаточных упругих сжимающих напряжений вследствие различной величины коэффициентов теплового расширения компонентов, оказывающих диссипативное действие на энергию распространяющихся трещин, и различной протяженностью напряженных межфазовых границ в композитах с различным типом структурной организации.

Ключевые слова: композит в композите, керамика, трещиностойкость, износостойкость

FRACTURE TOUGHNESS AND ABRASIVE WEAR-RESISTANCE OF $ZrB_2-SiC-TaB_2$ COMPOSITES WITH DIFFERENT TYPES OF STRUCTURAL ORGANIZATION

^{1,2}A. S. Buyakov, ¹V. V. Shmakov, ^{1,2}S. P. Buyakova

¹Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences,
Tomsk, Russian Federation

²National Research Tomsk Polytechnic University,
Tomsk, Russian Federation

The influence of structural organization types of ZrB_2 -SiC-TaB₂ composite ceramic materials on its fracture toughness, bending strength and abrasive wear resistance has been studied. It was found that the formation of the "composite in composite" type of structure, when the composite matrix ZrB_2 -SiC is reinforced with composite inclusions TaB₂-SiC, the size of which essentially exceeds the average grain size, provides a noticeable increase in mechanical parameters determining the performance characteristics of the material, compared to the composite, the structure of which was formed according to the principle of single-phase inclusions distribution in a single-phase matrix. The observed effect is caused by the action of residual elastic compressive stresses due to the different value of the thermal expansion coefficients of the components, which have a dissipative effect on the energy of propagating cracks, and the different extent of stressed interphase boundaries in composites with different types of structural organization.

Keywords: composite in composite, ceramics, fracture toughness, wear resistance

e-mail: alesbuyakov@ispms.ru

Большинство керамик заметно превосходят конструкционные стали и сплавы в прочности, стойкости к химически-агрессивным средам, износостойкости. Бориды и карбиды ряда металлов обладают недостижимой для материалов иного класса температурой плавления, существенно превышающей 3000 °C [1]. В совокупности с низким удельным весом, такие керамики и композиты на их основе могли бы стать весьма привлекательными материалами для применения в авиа- и ракетостроении. Вместе с тем, низкая толерантность к образованию и развитию трещин при эксплуатации в условиях ударных и динамических нагрузок, приводящих к катастрофической потере остаточной прочности, вынуждают инженеров избегать керамик в ответственных приложениях.

Многие исследователи в области науки о материалах заняты вопросом увеличения трещиностойкости керамик и композитов на их основе, и эксплуатационной надежности изделий из них. Широко применяемым подходом к увеличению вязкости разрушения хрупких материалов является армирование менее хрупкими включениями, или создание условий мостикования трещин и диссипации энергии трещин при введении в керамическую матрицу нанотрубок и волокон [2, 3]. Однако достижение искомого результата часто сопровождается наложением негативного эффекта на иные характеристики материала: снижение относительной плотности, прочности, термической стойкости и др.

Принципиально иным подходом является влияние на эксплуатационные характеристики керамик через структурную организацию без внесения изменений в фазовый состав [4, 5]. Так, например, организация развитой пористости наделяет керамическую матрицу повышенным сопротивлением к развитию трещин и препятствованием их коалесценции, однако сопровождается кратным снижением прочности. В настоящем исследовании применен подход «композит в композите», заключающийся в формировании двойной композиционной структуры, в которой композиционные полифазные включения наполняют полифазную композиционную матрицу [6]. Целью данной работы стало исследование влияния типа структурной организации композита на основе системы ZrB_2 -SiC-TaB₂ на комплекс его механических и эксплуатационных характеристик.

Использованные в работе порошковые материалы ZrB_2 , SiC и TaB₂ имели средний размер частиц порядка 2 мкм. Исследуемые композиты с гомогенным распределением компонентов в объеме (ГК) были получены путем совместной механической активации порошков ZrB_2 , SiC и TaB₂ в соотношении 72:20:8 об. % соответственно в планетарном смесителе, с последующим спеканием под давлением. Керамики со структурной организацией «композит в композите» (КК) обладали идентичным фазовым составом, однако

матрица, представленная ZrB_2 и SiC в соотношении 80:20 об. %, была наполнена предварительно спеченными композиционными включениями TaB_2 –SiC со средним размером 157 мкм, также с соотношением компонентов 80:20 об. % (рис. 1).

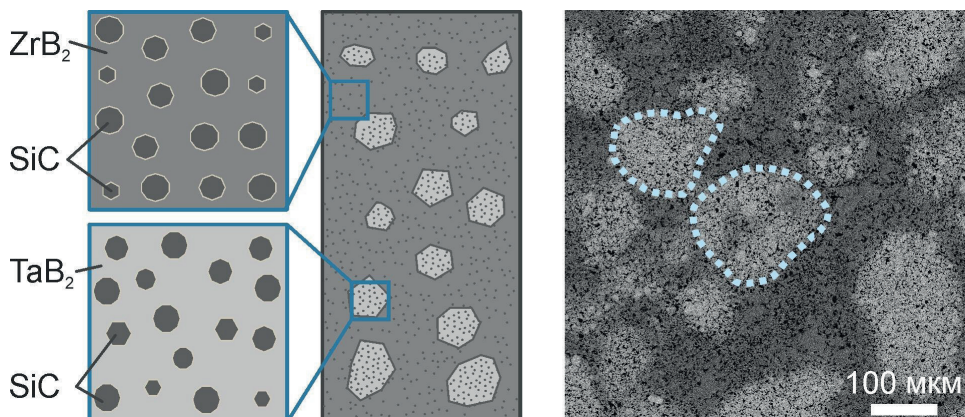


Рис. 1. Материал со структурной организацией «композит в композите»

Относительная плотность ГК после спекания составила 0,98, в то время как КК – 0,97, что может быть обусловлено наличием некоторой остаточной эквиактивной пористости в композиционных включениях, предварительное спекание которых осуществлялось в вакууме без приложения давления. Исследования микроструктуры показали, что средний размер зерен в спеченных композитах не зависит от типа структурной организации и составляет 10,8 мкм.

Для оценки трещиностойкости (K_{IC}) исследуемых материалов были изготовлены образцы в форме параллелепипедов с искусственно сформированным V-образным надрезом, согласно методике, представленной в ASTM C1421. Обнаружено, что трещиностойкость материала со структурной организацией «композит в композите» демонстрирует большее значение, по сравнению с композитом с гомогенным распределением компонентов: $4,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ против $3,1 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Обнаруженное явление может быть объяснено присутствием остаточных термических напряжений после спекания под давлением, оценка которых осуществлена из уширения пиков соответствующих фаз на картинах рентгеновской дифракции как произведение величины микроискажений кристаллической решетки на модуль упругости соответствующей фазы. Так, установлено, что существующая разница в величине коэффициентов теплового расширения компонентов композита приводит к формированию растягивающих остаточных микронапряжений в ZrB_2 , и сжимающих в TaB_2 . Однако благодаря структурной организации, типа «композит в композите», обеспечивающей большую протяженность границ матрица – включения, на которых происходит смена знака действующих остаточных упругих напряжений, создаются благоприятные условия для увеличения работы распространения трещины за счет увеличения относительной траектории, в случае ее развития в области растягивающих напряжений, или диссипации ее энергии за счет торможения и бифуркации (рис. 2) в случае попадания в область сжимающих напряжений в композиционных включениях [7].

Известно, что абразивное изнашивание керамик, в том числе газо- и гидроабразивное, реализуется за счет формирования поверхностных микротрещин под ударным воздействием частиц абразива с последующим откалыванием и уносом изнашиваемого материала. В настоящей работе абразивное изнашивание исследуемых композитов осуществлялось в соответствии с методикой, приведенной в ASTM G65–04: трение вращающегося резинового ролика о поверхность исследуемого материала с непрерывной подачей частиц кварцевого песка в зону контакта.

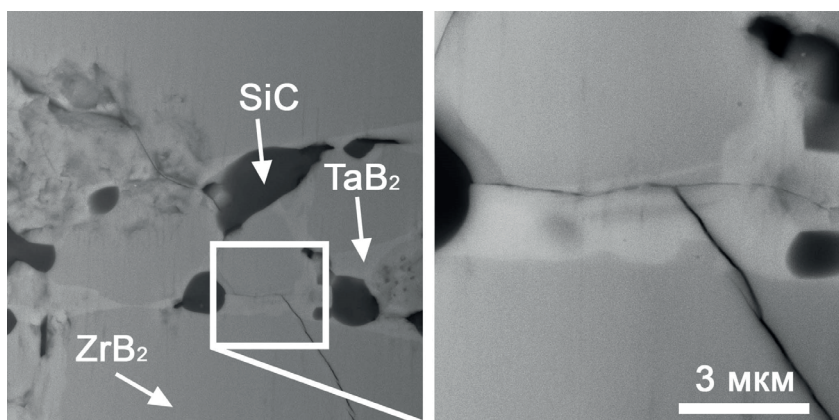


Рис. 2. Бифуркация трещины на напряженной межфазной границе в структуре КК

Поверхность композита КК невооруженным глазом неотличима от ГК, однако исследования с помощью растровой электронной микроскопии выявили наличие следов износа в виде полос, преимущественно расположенных на поверхности матрицы, и прерывающихся на границе композиционная матрица ZrB_2-SiC – композиционное включение TaB_2-SiC . Изучение профиля поверхности ГК показало, что износ композита с гомогенным распределением компонентов в объеме характеризуется не только разрушением и выкрашиванием отдельных зерен, но и формированием множества подповерхностных микротрещин, способных привести к существенному ослаблению и снижению остаточной прочности [8].

На профиле поверхности износа керамики со структурой «композит в композите» формирования подповерхностного растрескивания обнаружено не было, а износ КК имел очаговый характер и осуществлялся по типу сухой эрозии, где менее жесткая композиционная матрица ZrB_2-SiC была более подвержена износу, чем композиционные включения TaB_2-SiC , (рис. 3). Так, по достижении максимальной линейной дистанции прохода резинового ролика – 4000 м, потеря объема изношенного образца ГК составила 0,057 %, а КК – 0,037 %.

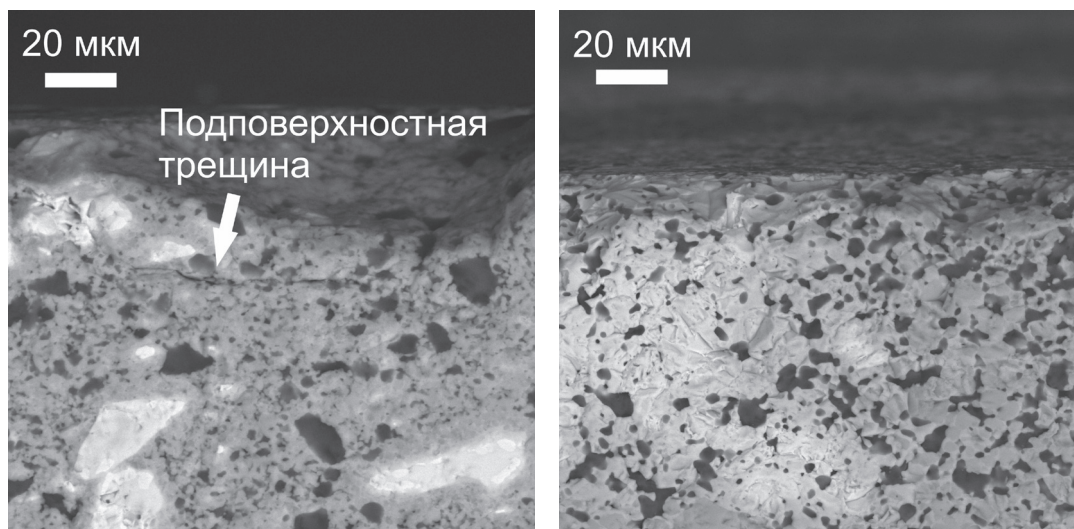


Рис. 3. Микрофотография поперечного сечения под изношенной поверхностью исследуемых композитов:
а – подповерхностная трещина в структуре ГК;
б – отсутствие следов формирования микротрещин в структуре КК

Полученные экспериментальные данные об объеме и характере изнашивания исследуемых композитов коррелируют с их прочностью при трёхточечном изгибе до, и после абразивного изнашивания, табл. 1. Из полученных данных видно, что КК проявляет заметно большую величину остаточной прочности после абразивного изнашивания, что обусловлено отсутствием подповерхностных микротрещин.

Табл. 1

Прочность при трехточечном изгибе исследуемых материалов

Тип структурной организации	Исходная прочность при трехточечном изгибе, МПа	Прочность при трехточечном изгибе после абразивного изнашивания, МПа	Прочность при трехточечном изгибе после абразивного изнашивания, %
ГК	348,19 ± 19	152,74 ± 12,33	0,44
КК	348,03 ± 24	226,39 ± 14,1	0,65

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что структурная организация «композит в композите» обеспечивает не только повышенную трещиностойкость исследуемым керамическим материалам системы $ZrB_2-SiC-TaB_2$, но и более высокую сопротивляемость абразивному изнашиванию за счет препятствования развитию поверхностных микротрещин, и, как следствие, большую величину остаточной прочности. Полученные результаты говорят о том, что, применяя подходы структурного дизайна к формированию композитов, возможно добиться прироста эксплуатационных характеристик материалов без изменений фазового и компонентного состава.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW–2021–0009.

ЛИТЕРАТУРА

1. Selection, processing, properties and applications of ultra-high temperature ceramic matrix composites, UHTCMCs—a review / J. Binner [et al.] // International Materials Reviews. – 2020. – Vol. 65. – № 7. – Pp. 389–444.
2. Increasing fracture toughness of zirconia-based composites as a synergistic effect of the introducing different inclusions / A. S. Buyakov [et al.] // Ceramics International. – 2021. – Vol. 47. – № 8. – Pp. 10582–10589.
3. ZrB_2-SiC laminated ceramic composites / Z. Lü [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2012. – Vol. 32. – № 7. – Pp. 1435–1439.
4. Multilayer ceramic composites with high failure resistance / H. Tomaszewski [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2007. – Vol. 27. – № 2–3. – Pp. 1373–1377.
5. Escape from the strength-to-toughness paradox: Bulk ceramics through dual composite architectures / F. Monteverde [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2018. – Vol. 38. – № 8. – Pp. 2961–2970.
6. Buyakov, A. Dual composite architectonics: Fracture toughness and self-healing of $ZrB_2-SiC-TaB_2$ based UHTC / A. Buyakov, V. Shmakov, S. Buyakova // Ceramics International. – 2023. – Vol. 49. – № 9. – Pp. 13648–13656.
7. Buyakov, A. Dual composite architectonics: Behavior of $ZrB_2-SiC-TaB_2$ composites under abrasive conditions / A. Buyakov, V. Shmakov, S. Buyakova // Ceramics International. – 2024. – Vol. 50. – № 1. – Pp. 1849–1856.
8. A short review on the influence of mechanical machining on tribological and wear behavior of components / W. Kuang [et al.] // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2022. – Vol. 120. – № 3. – Pp. 1401–1413.

REFERENCES

1. Binner J., Porter M., Baker B., Zou J., Venkatachalam V., Diaz V. R., D'Angio A., Ramanujam P., Zhang T., Murthy T. Selection, processing, properties and applications of ultra-high temperature ceramic matrix composites, UHTCMCs—a review. *International Materials Reviews*, 2020, vol. 65, N° 7, pp. 389–444.
2. Buyakov A. S., Mirovoy Y. A., Smolin A. Y., Buyakova S. P. Increasing fracture toughness of zirconia-based composites as a synergistic effect of the introducing different inclusions. *Ceramics International*, 2021, vol. 47, N° 8, pp. 10582–10589.
3. Lü Z., Jiang D., Zhang J., Lin Q., Huang Z. ZrB₂–SiC laminated ceramic composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, vol. 32, N° 7, pp. 1435–1439.
4. Tomaszewski H., Węglarz H., Wajler A., Boniecki M., Kalinski D. Multilayer ceramic composites with high failure resistance. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, vol. 27, N° 2–3, pp. 1373–1377.
5. Monteverde F., Melandri C., Failla S., Grohsmeyer R. J., Hilmas G. E., Fahrenholtz W. G. Escape from the strength-to-toughness paradox: Bulk ceramics through dual composite architectures. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, vol. 38, N° 8, pp. 2961–2970.
6. Buyakov A., Shmakov V., Buyakova S. Dual composite architectonics: Fracture toughness and self-healing of ZrB₂–SiC–TaB₂ based UHTC. *Ceramics International*, 2023, vol. 49, N° 9, pp. 13648–13656.
7. Buyakov A., Shmakov V., Buyakova S. Dual composite architectonics: Behavior of ZrB₂–SiC–TaB₂ composites under abrasive conditions. *Ceramics International*, 2024, vol. 50, N° 1, pp. 1849–1856.
8. Kuang W., Miao Q., Ding W., Li H. A short review on the influence of mechanical machining on tribological and wear behavior of components. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2022, vol. 120, N° 3, pp. 1401–1413.

Статья поступила в редакцию 12.05.2025 г.

ВЛИЯНИЕ ВОЛОКОН ИЗ ТРОСТНИКА НА СВОЙСТВА ПЕНОБЕТОНА

Ван Сяньпэн

Белорусский национальный технический университет,
г. Минск, Республика Беларусь

Представлены результаты исследования влияния волокон из тростника на удобоукладываемость и прочность пенобетона. Удобоукладываемость бетонной смеси снижается при увеличении количества волокна с 0 до 2 %. В диапазоне содержания волокна с 2 до 4 % удобоукладываемость незначительно увеличивается, после чего (при дозировке волокна 4–6 %) снова снижается. Максимальная прочность при сжатии и изгибе достигается при добавлении тростникового волокна в количестве 3 % и составляет 27,96 и 2,16 МПа соответственно. Рост прочности относительно контрольного состава (без тростниковых волокон) составляет 41 % для прочности на сжатие и 52 % для прочности на изгиб. Оптимальная дозировка тростникового волокна составляет 2–3 %. Добавление волокна в большей дозировке требует увеличения водоцементного отношения пенобетона для оптимизации удобоукладываемости, что отрицательно влияет на прочностные характеристики. Таким образом, водоцементное отношение должно регулироваться в зависимости от количества добавляемой фибры для достижения максимальной прочности. Одним из ключевых преимуществ добавления тростниковых волокон является их способность эффективно поглощать и перераспределять внутренние напряжения, возникающие в процессе твердения и последующей эксплуатации бетона. В процессе затвердевания цементная матрица испытывает различные напряжения из-за усадки и температурных изменений. Волокна из тростника действуют как амортизаторы, поглощая эти напряжения и равномерно распределяя их по всей структуре бетона. Это уменьшает концентрацию напряжений в отдельных точках и предотвращает образование трещин, которые могут привести к разрушению материала. Таким образом, тростниковое волокно может рекомендоваться к использованию в качестве волокнистого наполнителя для пенобетона.

Ключевые слова: тростниковые волокна, водоцементное отношение, пенобетон, удобоукладываемость, прочность

THE INFLUENCE OF REED FIBER ON THE PROPERTIES OF FOAM CONCRETE

Xianpeng Wang

Belarusian National Technical University,
Minsk, Republic of Belarus

The results of investigation of the effect of reed fibre on the workability and strength of foamed concrete are presented. The workability of concrete mixture decreases when the amount of fibre increases from 0 to 2 %. In the range of fibre content from 2 to 4 % the workability slightly increases, after that (at fibre dosage of 4–6 %) it decreases again. The maximum compressive and bending strength is reached with the addition of 3 % of reed fibre and is 27,96 and 2,16 MPa, respectively. The strength increase with respect to the control formulation (without reed fibres) is 41 % for compressive strength and 52 % for flexural strength. The optimum dosage of reed fibres is 2–3 %. The addition of fibre at a higher dosage requires an increase in the water-cement ratio of the foam concrete to optimise the workability, which has a negative effect on the strength properties. Thus, the water cement ratio should be adjusted depending on the amount of fibre added to maximise strength. One of the key advantages of adding reed fibres is their ability to effectively absorb and redistribute internal stresses arising during the curing process and subsequent concrete service. During the curing process, the cement matrix experiences various stresses due to shrinkage and temperature changes. The reed fibres act as shock absorbers, absorbing these stresses and distributing them evenly throughout the concrete structure. This reduces the concentration of stresses at individual points and prevents the formation of cracks that could lead to material failure. Thus reed fibre can be recommended for use as a fibre filler for foamed concrete.

Keywords: reed fiber, water-cement ratio, foam concrete, workability, durability

e-mail: wxp-phd@bntu.by

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия глобальная экономика демонстрировала устойчивый рост, который сопровождался активным развитием строительной отрасли. Урбанизация, строительство инфраструктурных объектов и расширение промышленного сектора требовали значительных объемов строительных материалов. Это, в свою очередь, вызвало повышенное потребление природных ресурсов, таких как песок, гравий, известняк и другие минеральные компоненты, используемые для производства строительных материалов. Помимо интенсивного потребления ресурсов, строительная отрасль является одним из крупных потребителей энергии. Производственные процессы, транспортировка материалов, строительство и эксплуатация зданий требуют значительных объемов энергии, большая часть которой все еще производится из ископаемых источников. Это способствует увеличению выбросов парниковых газов, что усиливает проблему глобального изменения климата.

Бетон является ключевым материалом в строительстве благодаря своей прочности, долговечности и универсальности. Он используется в различных строительных проектах, включая возведение зданий, мостов, дорог, плотин и других инфраструктурных объектов. В настоящее время ежегодное мировое производство бетона составляет около 4,4 млрд т. Однако, производство бетона сопровождается значительным воздействием на окружающую среду. Во-первых, для его производства требуется значительное количество цемента, который является основным связующим компонентом бетона. Производство цемента связано с высокими энергозатратами и значительными выбросами CO₂, что делает его одним из крупных источников парниковых газов. С прогнозируемым ростом мирового производства бетона до 5,5 млрд т к 2050 г., ожидается увеличение влияния давления на природные ресурсы и экологическую систему в целом. Поэтому особое внимание уделяется разработке новых технологий и материалов, направленных на снижение экологического следа строительной отрасли. Это включает

использование альтернативных материалов, переработку строительных отходов, улучшение энергоэффективности производства и внедрение возобновляемых источников энергии. В свете этих вызовов, международные организации, правительства и научные сообщества активно работают над созданием устойчивых строительных практик и политик. Цель состоит в том, чтобы минимизировать негативное воздействие на окружающую среду и содействовать переходу к более устойчивым методам строительства. Таким образом, развитие строительной отрасли тесно связано с экономическим ростом, но также требует комплексного подхода к решению экологических проблем, чтобы обеспечить долгосрочную устойчивость и сохранение природных ресурсов для будущих поколений.

За прошлые десятилетия были разработаны различные виды бетона, в частности пенобетон, который является объектом исследования, приведенного в данной статье. Пенобетон представляет собой цементный материал, имеющий пористую структуру за счёт замкнутых пор по всему объёму. В зависимости от количества используемой пены, цемента и мелких заполнителей плотность бетона может варьироваться от 150 до 900 кг/м³ [1]. Пенобетон имеет различные применения, такие как наполнитель, теплоизоляция, звукоизоляция, огнезащита и поглощение энергии удара [2–3]. Однако из-за сравнительно невысокой прочности на сжатие (не более B10) его область применения в качестве конструкционного материала является весьма ограниченной. Кроме того, он плохо выдерживает растягивающие нагрузки и склонен к растрескиванию в пластичном и в затвердевшем состоянии [4–5]. Прочность пенобетона на изгиб и растяжение составляет от 15 до 35 % от прочности на сжатие [6]. Таким образом, наряду с очевидными преимуществами – низкой плотностью и отличными теплоизоляционными свойствами, пенобетон также имеет и недостатки – хрупкость и низкую прочность на изгиб [7]. В большинстве современных исследований, направленных на улучшение свойств пенобетона, акцент делается на использование синтетических волокон. Эти волокна, обладая высокой прочностью и стабильностью, значительно улучшают механические и эксплуатационные характеристики бетона. Однако, они также являются дорогостоящими, что увеличивает общие затраты на производство строительных материалов. Использование синтетических волокон, таких как полиэтиленовые, полипропиленовые требует значительных финансовых вложений как в процессе их производства, так и при их добавлении в состав бетона. Это делает конечный продукт менее доступным, особенно для развивающихся стран и регионов с ограниченными экономическими ресурсами. В этой связи возрастает потребность в поиске дешёвых и доступных альтернатив синтетическим волокнам. Недавние исследования показали, что добавление различных типов и пропорций растительных волокон, таких как кукурузная солома, пшеничная солома, конопля и рапсовая солома, может значительно улучшить механические свойства пенобетона, в частности уменьшить усадочные деформации и повысить прочность на растяжение и изгиб [8]. Растительные волокна являются дешёвыми и доступными, что делает их привлекательной альтернативой синтетическим материалам. Применение растительных волокон не только улучшает характеристики пенобетона, но и снижает его себестоимость, что открывает новые перспективы для использования пенобетона в строительстве. Таким образом, интеграция растительных волокон в состав пенобетона представляет собой перспективное направление, способное улучшить механические свойства материала и расширить области его применения, одновременно способствуя устойчивому развитию и рациональному использованию природных ресурсов [8].

Одним из наиболее перспективных источников армирующего волокна для пенобетона в Беларуси является тростник. Это растение растёт быстро и является возобновляемым ресурсом. Обширные тростниковые поля Беларуси предоставляют значительное количество сырья для различных применений. Несмотря на это, ежегодно большое

количество тростника выбрасывается или сжигается, что негативно влияет на экологическую ситуацию, включая загрязнение водоемов и окружающей среды. Тростник обладает несколькими значительными преимуществами, которые делают его идеальным для использования в строительных материалах. Тростник является легко возобновляемым ресурсом, который можно выращивать в различных климатических условиях, что обеспечивает стабильное снабжение сырьем. Использование тростника помогает уменьшить отходы и снижает загрязнение окружающей среды, что способствует более устойчивым практикам в строительстве. Тростниковая солома долговечна и обладает отличными теплоизоляционными характеристиками, что делает ее идеальной для использования в строительных материалах, особенно для легких изоляционных панелей.

Применение тростниковых волокон имеет свою длинную историю. Они применялись в производстве бумаги и картона благодаря своей прочности и долговечности. Этот метод использовался еще в древнем Египте, где из тростника изготавливали один из первых материалов для письма. В текстильной промышленности тростниковые волокна использовались для производства грубых тканей и веревок. Тростниковые маты и панели широко использовались в строительстве для покрытия крыш и стен в разных культурах по всему миру, особенно в регионах с обилием водоемов и болот, где тростник рос в изобилии. Этот метод был распространен в древнем Китае и на Ближнем Востоке. В последние десятилетия тростниковые волокна стали использоваться в производстве биокomпозитов. Эти материалы нашли применение в автомобильной и авиационной промышленности благодаря своей легкости и экологичности. Например, в 2010 годах в Германии были проведены исследования по использованию тростниковых волокон для производства экологически чистых автомобильных панелей. Таким образом, тростниковые волокна находили и продолжают находить применение в различных областях, начиная с древних времен и до современности, благодаря своим уникальным свойствам и экологической безопасности. В настоящее время тростник используется в основном для производства полигосахаридов, глюкозы, ксилозы, *L*-молочной кислоты и биоэтанола из левоулиновой кислоты [9]. Таким образом, потенциал тростникового волокна не полностью реализован. Следует отметить, что идея использовать тростник в производстве бетона не нова и описана еще в патенте 1958 г. [10]. При этом тростник использовался в качестве волокон, которые заливались растворной смесью и обеспечивали снижение плотности, улучшали звуко- и теплоизолирующие свойства изделия. Например, сотрудники кафедры «Строительные материалы и технология строительства» Белорусского национального технического университета опубликовали ряд исследований по применению тростникового волокна для изготовления строительных материалов. Исследования показали, что волокно из тростника может с успехом использоваться в производстве бетона и является новым возобновляемым и экологически чистым энергетическим строительным материалом [11–15]. Конечно, ученые из других стран также посредством многочисленных экспериментов доказали хорошую применимость тростникового волокна в бетоне и пенобетоне [16–18].

Данная статья посвящена исследованию влияния белорусского тростникового волокна на удобоукладываемость и прочность пенобетона на сжатие и изгиб.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы. В исследовании использовались следующие материалы: цемент СЕМ I 42.5 R производства «Красносельскстройматериалы»; крупный заполнитель – природный гравий (фракция 5–10 мм); мелкий заполнитель – природный речной песок (Минский карьер, $M_k = 2,3$); лабораторная водопроводная вода; тростниковое волокно (20–30 мм длиной, 3–5 мм шириной). Суперпластификатор – поликарбоксилатный пластификатор Реламикс ПК (ТС 07.0247.23). Пенообразователь – Полипласт Вибро

(ТС 07.0931.19), представляющий собой смесь анионных ПАВ. Как и почти во всех растительных волокнах, основным компонентом тростникового волокна является целлюлоза, которая определяет свойства и структурную устойчивость растений. Прочность волокна при растяжении увеличивается по мере увеличения содержания целлюлозы. Материал тростниковых волокон состоит из целлюлозы (65 %), лигнина (20 %) и побочных веществ. Содержание волокна принималось от 0 (контрольный состав) до 6 % от массы цемента. Составы пенобетона приведены в табл. 1.

Табл. 1

Составы пенобетона

Количество тростникового волокна, %	В/Ц	Количество кг/м ³			
		цемент	соотношение песка и гравия (по массе)	пенообразователь	суперпластификатор
0	0,45	500	0,67	0,036	0,005
1	0,45	500	0,67	0,036	0,005
2	0,45	500	0,67	0,036	0,005
3	0,50	500	0,67	0,036	0,005
4	0,50	500	0,67	0,036	0,005
5	0,55	500	0,67	0,036	0,005
6	0,55	500	0,67	0,036	0,005

Методы испытаний. Для определения осевого сжатия стандартных кубических образцов с проектным размером 100×100×100 мм и образцов из фибробетона был использован гидравлический пресс DS2-1000N. Для определения прочности на изгиб использовалась трехточечная рама GB/T3722, испытываемые образцы имели размеры 40×40×160 [19].

Для определения удобоукладываемости использовался конус Абрамса. Бетон укладывался в три приема, каждый слой уплотнялся 25 ударами штыковки, затем поверхность заглаживалась. Определялось влияние на удобоукладываемость как влажного тростникового волокна (50 % воды), так и сухого тростникового волокна. Целевая удобоукладываемость составляла 150–180 мм [20–21].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты определения удобоукладываемости, прочности на сжатие и изгиб пенобетона приведены на рис. 1–3.



Рис. 1. Удобоукладываемость пенобетона с различным содержанием тростника волокна

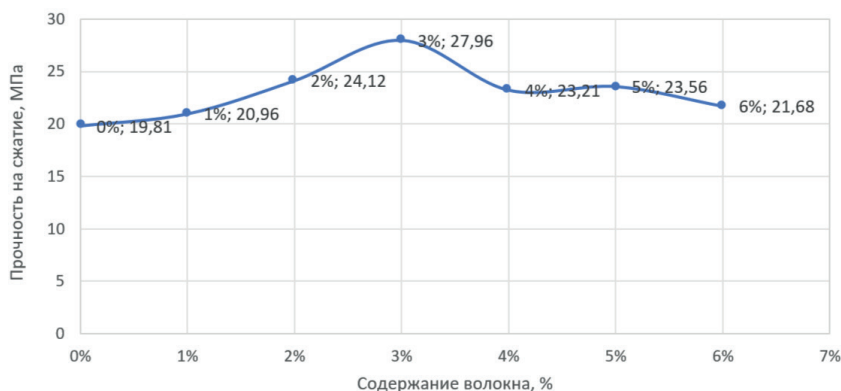


Рис. 2. Прочность на сжатие пенобетона с различным содержанием тростника волокна



Рис. 3. Прочность на изгиб пенобетона с различным содержанием тростника волокна

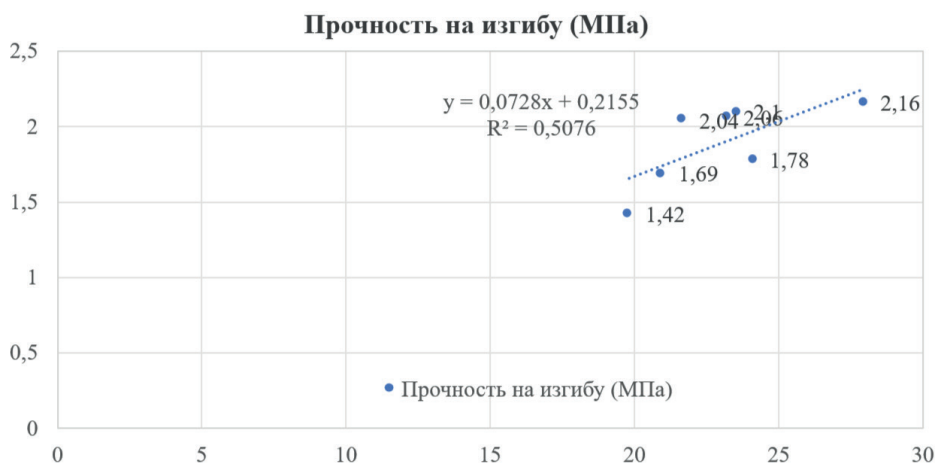


Рис. 4. Диаграмма зависимости линейной проверки сопротивления бетона на изгиб и сжатие

Проанализировав полученные результаты можно сделать следующие выводы:

1. Удобоукладываемость бетонной смеси снижается при увеличении количества волокна с 0 до 2 %. В диапазоне содержания волокна с 2 до 4 % удобоукладываемость незначительно увеличивается, после чего (при дозировке волокна 4–6 %) снова снижается. Таким образом, оптимальной дозировкой тростникового волокна с точки зрения удобоукладываемости является дозировка 2–4 %. Снижение удобоукладываемости должно компенсироваться дополнительным количеством воды, что видно по составам бетона, приведенным в табл. 1 (градиент ввода воды составлял 50 мл). Следует отметить,

что все бетонные смеси имели хорошую обрабатываемость. Таким образом, тростниковое волокно способствует увеличению вязкости смеси, что помогает в удержании воздушных пустот и предотвращает расслоение бетона. Это улучшает однородность и стабильность пенобетона.

2. Добавление тростникового волокна улучшает механические свойства пенобетона. Так максимальная прочность при сжатии и изгибе достигается при добавлении 3 % тростникового волокна и составляет соответственно 27,96 и 2,16 МПа. Рост прочности относительно контрольного состава (без тростниковых волокон) составляет 41 % для прочности на сжатие и 52 % для прочности на изгиб. Таким образом, добавление тростникового волокна в состав пенобетона приводит к значительному улучшению его механических свойств. Волокна тростника, равномерно распределяясь в цементной матрице, выполняют роль «микроармирования», что существенно улучшает механические свойства пенобетона. Одним из ключевых преимуществ добавления тростниковых волокон является их способность эффективно поглощать и перераспределять внутренние напряжения, возникающие в процессе твердения и последующей эксплуатации бетона. В процессе затвердевания цементная матрица испытывает различные напряжения из-за усадки и температурных изменений. Тростниковые волокна действуют как амортизаторы, поглощая эти напряжения и равномерно распределяя их по всей структуре бетона. Это уменьшает концентрацию напряжений в отдельных точках и предотвращает образование трещин, которые могут привести к разрушению материала.

4. Анализируя рис. 4, мы используем феноменологический метод для моделирования коэффициента взаимосвязи механики бетона. Благодаря регрессионному анализу $R^2 = 0,5076$, и общая зависимость является линейной. Точки разброса равномерно распределены по обе стороны линии регрессии. видно, что измерения экспериментальных данных верны, что доказывает, что приведенные выше экспериментальные данные действительно верны.



Рис. 5. Значения прочности на сжатие пенобетона с водоредуцирующими добавками CaCl₂ 2,5 и 3 %

Анализируя рис. 5, можно увидеть, что при тех же условиях, по сравнению с 2,5 и 3 % CaCl₂ добавление волокон не приводит к значительному улучшению прочности бетона на сжатие. Напротив, прочность на сжатие безволоконного пенобетона выше, до 7,31 МПа, а прочность на сжатие пенобетона с 1%-ным тростниковым волокном самая низкая, с минимумом всего 2,34 МПа; при расчете среднего значения образцов бетона, безволоконный 6,56 МПа > тростник, кокосовое волокно 6,06 МПа > кокосовая скорлупа,

стальное волокно 3,04 МПа> тростниковое волокно 2,74 МПа. Максимальный коэффициент вариации сжатия бетона составляет – 58,3 %. Однако компрессионные характеристики смешанного с коксовой скорлупой и тростниковым волокном пенобетона хороши и близки к прочности на сжатие безволокнистого бетона, а вес легче, со средней массой всего 388 г, что составляет одну треть обычного бетона. Прочность на сжатие гибридного волокна из скорлупы коксового ореха и стали составляет половину от прочности бетона без волокон, которая составляет 3,04 МПа. Анализ причин: Волокно тростника содержит натуральное целлюлозное волокно, а его внутренняя пористость достигает 70,4 %. В то же время гидроксильные группы на поверхности целлюлозы обладают высокой гидрофильностью, что приводит к его сильному водопоглощению. Добавление волокна тростника приведет к тому, что вода внутри гелевой суспензии переместится во внутренние поры волокна, что приведет к снижению текучести суспензии. Когда содержание волокна низкое, водопоглощение волокна приводит к снижению текучести смешанной суспензии волокна-геля, и в это время эффект «удержания» волокна на пузырьки слабый. В процессе перемешивания смешанной суспензии с пеной маленькие и независимые пузырьки сливаются друг с другом, становясь более крупными, лопаются и переполняют суспензию в высокой степени. Кроме того, плотность пены намного ниже, чем у волокон, поэтому плотность немного увеличивается с увеличением содержания волокон; при дальнейшем увеличении содержания волокон в процессе смешивания гелевой суспензии будет образовываться больше пузырьков, что приведет к снижению плотности; с другой стороны, хотя поглощение воды волокнами еще больше снизит текучесть гелевой суспензии, степень слияния мелких и независимых пузырьков в более крупные пузырьки во время смешивания еще больше увеличится. Однако в это время увеличивается количество волокон, взвешенных в гелевой суспензии, и они случайным образом распределяются, образуя трехмерную сетчатую структуру, что значительно усиливает эффект «удержания» пузырьков, что может эффективно предотвратить разрыв пены и переполнение суспензии. Больше пузырьков удерживается в суспензии волокнами, тем самым снижая плотность. Поэтому прочность на сжатие пенобетона с 1%-ным тростниковым волокном самая низкая. Содержание целлюлозы в волокне из скорлупы коксового ореха низкое, и при смешивании с тростниковым волокном оно может хорошо компенсировать физические дефекты тростникового волокна, поэтому может поддерживать хорошие компрессионные характеристики. Стальная фибра мало влияет на модификацию щелочного пенобетона, поэтому она не может поддерживать компрессионные характеристики пенобетона.



Рис. 6. Значения прочности на изгиб пенобетона с водоредуцирующими добавками CaCl₂ 2,5 и 3 %

На рис. 6 показана взаимосвязь между прочностью на изгиб пенобетона и различными типами волокон и различными типами CaCl_2 . Средняя прочность на изгиб бетона составляет 19 МПа для кокосовой скорлупы и стального волокна, > 17,14 МПа для тростника и кокосового волокна > 12,06 МПа для тростникового волокна > 10 МПа без волокна, а максимальный коэффициент вариации прочности на изгиб бетона составляет +47,3 %. На рис. 6 показано, что прочность на изгиб тростникового и стального волокна с 2,5 % CaCl_2 является самой низкой. Основная причина заключается в том, что прочность на изгиб образца увеличивается с увеличением смешивания волокон: скорость водоредуктора CaCl_2 влияет на поровые характеристики волокна и цементной основы. Когда скорость водоредуктора CaCl_2 3 % является лучшей, эффективность отверждения является лучшей. Сила связи между волокнами и цементной матрицей относительно высока, а эффект «армирования» очевиден: поэтому при тех же условиях 3%-ный водоредуцирующий агент CaCl_2 обеспечивает наилучшее увеличение прочности образца на изгиб при низкой дозировке пенообразователя.

Микроскопический анализ механизма действия пенобетона с тростниковым волокном и отвердителем 2,5 % CaCl_2 и 3 % CaCl_2 производился с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ).

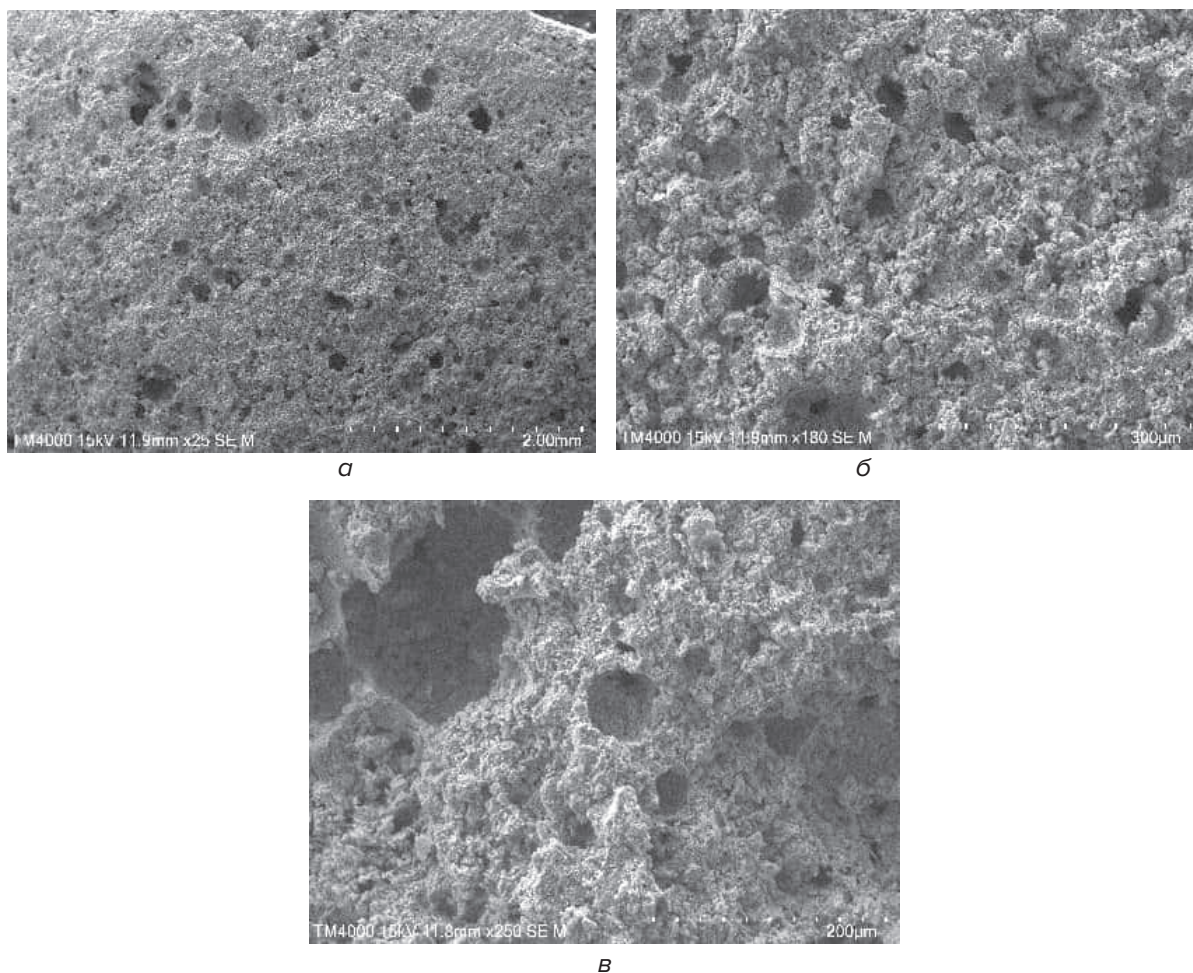


Рис. 7. Механизм действия пенобетона с тростниковым волокном и отвердителем 2,5 % CaCl_2 , полученный с помощью микроскопа СЭМ

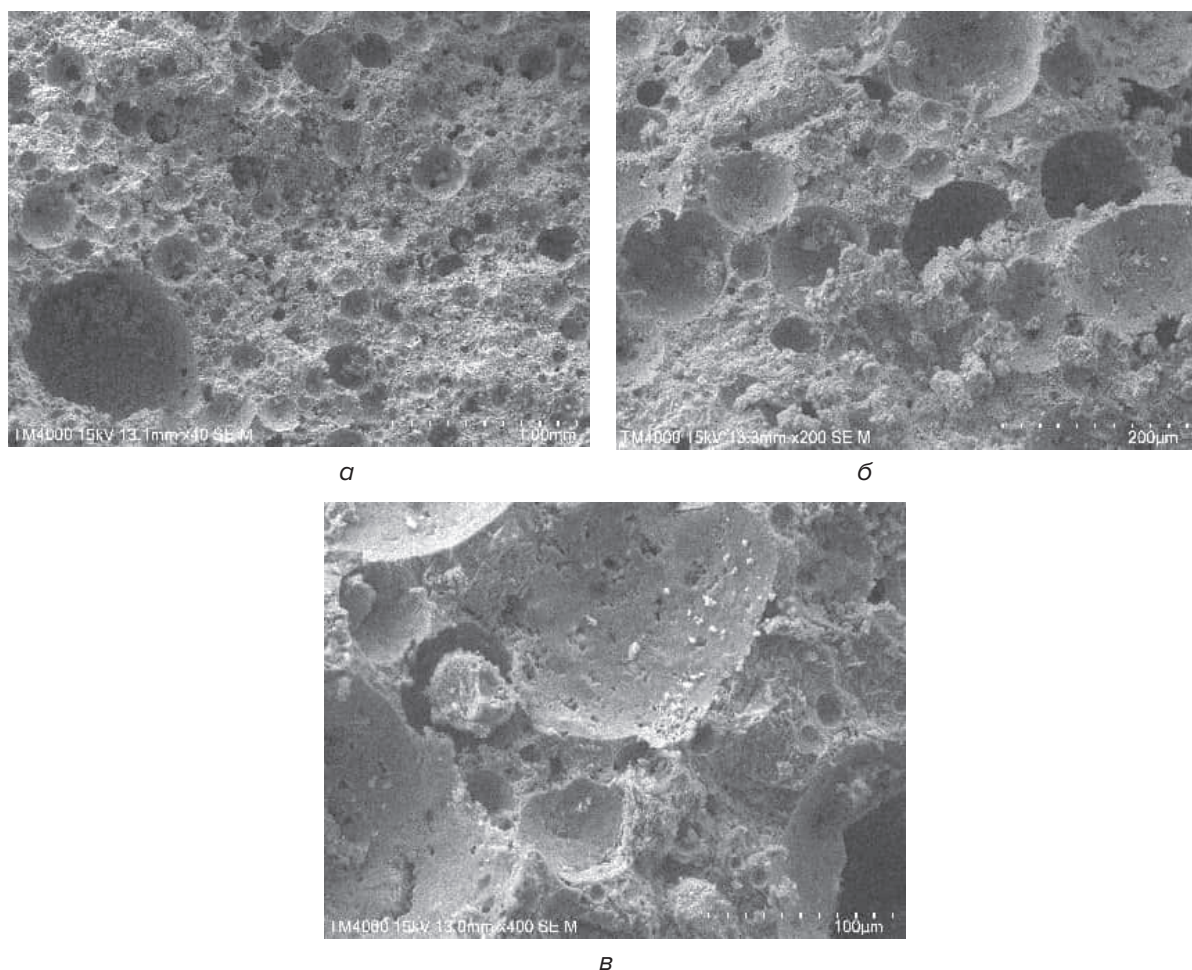


Рис. 8. Механизм действия пенобетона с тростниковым волокном и отвердителем 3 % CaCl_2 , полученный с помощью микроскопа СЭМ

Анализируя рис. 7, когда тростниковое волокно добавляется с 2,5 % CaCl_2 , быстрое время схватывания медленное, образование пузырьков небольшое, общая структура недостаточно плотная, и слишком много мелких пузырьков приводят к тому, что образец не может сформировать хорошую опорную структуру с тростниковым волокном, и эффективность перекрытия плохая, что приводит к плохому сжатию и изгибу бетона с тростниковым волокном. Анализируя рис. 8, когда тростниковое волокно добавляется с 3 % CaCl_2 , быстрое время схватывания быстрое, время схватывания пузырьков короткое, разрыв пузырьков меньше, общие внутренние пузырьки стабильны, и с тростниковым волокном образуется хорошая структура перекрытия, общее напряжение сильное, а механические свойства, такие как сопротивление растяжению и сжатию, хорошие.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные исследования показали, что добавление волокон из тростника влияет на удобоукладываемость и прочностные свойства пенобетона. Удобоукладываемость бетонной смеси снижается при увеличении количества волокна с 0 до 2 %. В диапазоне содержания волокна с 2 до 4 % удобоукладываемость незначительно увеличивается, после чего (при дозировке волокна 4–6 %) снова снижается. Максимальная прочность при сжатии и изгибе достигается при добавлении 3 % волокна из тростника и составляет 27,96 и 2,16 МПа соответственно. Рост прочности относительно контрольно-

го состава (без тростниковых волокон) составляет 41 % для прочности на сжатие и 52 % для прочности на изгиб.

Оптимальная дозировка волокна из тростника составляет 2–3 %. Добавление волокна в большей дозировке требует увеличения водоцементного отношения пенобетона для оптимизации удобоукладываемости, что отрицательно влияет на прочностные характеристики. Таким образом, водоцементное отношение должно регулироваться в зависимости от количества добавляемой фибры для достижения максимальной прочности.

Если водоредуцирующая добавка содержит 3 % CaCl_2 , она может способствовать быстрому затвердеванию пенобетона, благодаря чему волокна и затвердевшие пузырьки могут образовать стабильную и надежную структуру, а также повысить прочность фибробетона на сжатие и изгиб.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о пригодности тростниковой фибры для использования в пенобетоне для улучшения его механических характеристик. Добавление волокон из тростника в пенобетон представляет собой перспективное направление для улучшения его механических свойств и расширения областей применения. Использование этого материала способствует созданию более прочных, устойчивых и экологически безопасных строительных решений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ramamurthy, K. A classification of studies on properties of foam concrete / K. Ramamurthy, E. K. Kunhanandan Nambiar, G. Indu Siva Ranjani // *Cem. Concr. Compos.* – 2009. – 31. – Pp. 388–396.
2. Lightweight foam concrete containing expanded perlite and glass sand: Physicomechanical, durability, and insulation properties / Osman Gencel [et al.] // *Constr. Build. Mater.* – 2022. – Vol. 320. – P. 126187. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.126187.
3. Lightweight foamed concrete as a promising avenue for incorporating waste materials: a review / Syed Nasir Shah [et al.] // *Resour., Conserv. Recycl.* – 2021. – Vol. 164. – P. 105103. – DOI: 10.1016/j.resconrec.2020.105103.
4. Behavior and properties of ultra-lightweight concrete with foamed glass aggregate and cellulose fibres under high temperature loading / Jan Bubeník [et al.] // *J. Build. Eng.* – 2023. – Vol. 72. – P. 106677. – DOI: 10.1016/j.jobbe.2023.106677.
5. Performance evaluation of loadbearing compressed fully recycled aggregate concrete bricks / Muhammad Ahmad [et al.] // *Structures.* – 2023. – Vol. 55. – Pp. 1235–1249. – DOI: 10.1016/j.istruc.2023.06.098.
6. Mugahed Amran, Y. H. Properties and applications of foamed concrete; a review / Y. H. Mugahed Amran, N. Farzadnia, A. A. Abang Ali // *Constr. Build. Mater.* – 2015. – 101. – Pp. 990–1005.
7. Sudipta, Ghosh Utilization of recycled refractory brick as fine aggregate on various properties of sustainable concrete / Sudipta Ghosh, Amiya K. Samanta // *Mater. Today: Proc.* – 2023. – DOI: 10.1016/j.matpr.2023.03.7.
8. Ramamurthy, K. A classification of studies on properties of foam concrete / K. Ramamurthy, E. K. Kunhanandan Nambiar, G. Indu Siva Ranjani // *Cem. Concr. Compos.* – 2009. – 31. – Pp. 388–396.
8. Song, P. S. Strength properties of nylon- and polypropylene-fiber-reinforced concretes / P. S. Song, S. Hwang, B. C. Sheu // *Cem. Concr. Res.* – 2005. – 35. – Pp. 1546–1550.
9. Can Common Reed Fiber Become an Effective Construction Material? Physical, Mechanical, and Thermal Properties of Mortar Mixture Containing Common Reed Fiber / Chang-Seon Shon [et al.] // *Sustainability.* – 2019. – 11. – No. 3. – P. 903. – DOI: 10.3390/su11030903.
10. Mode of access: <https://patents.su/2-115415-sposob-izgotovleniya-izdelijj-iz-kamyshebetona.html>.
11. Numerical Modeling and Simulation of Non-Metallic Fiber-Reinforced Concrete: Assessing the Structural Performance with Emphasis on Reeds and Coconut Shells / X. Wang [et al.] // *Science & Technique.* – 2024. – 23 (4). – Pp. 315–324. – DOI: 10.21122/2227-1031-2024-23-4-315-324.
12. Effect of biological shells aggregate on the mechanical properties and sustainability of concrete / X. Wang [et al.] // *Scientific Reports.* – 2024. – 14 (1). – P. 10615. – DOI: 10.1038/s41598-024-61301-1.
13. Comparative Study on the Applicability of Non-Metallic Nanofibers and Reed Fibers in Concrete / Wang X. [et al.] // *Вестник Полоцкого государственного университета. Серия F. Строительство. Прикладные науки.* – 2024. – 36 (1). – Pp. 14–20. – DOI: 10.52928/2070-1683-2024-36-1-14-20.

14. Yu, H. Feasibility Analysis of Concrete Based on Shell Aggregate Fiber Additives for Structures / H. Yu, X. Wang, K. S. Nikolayevich // *Materials Research*. – 2024. – 3 (1). – DOI: 10.57237/j.mater.2024.01.002.
15. Mechanical properties and environmental protection analysis of non-metallic fibers / H. Yu [et al.] // 9th International Conference on Architectural, Civil and Hydraulic Engineering "ICACHE 2023" – Atlantis Press, 2023. Pp. 830–842. – DOI: 10.2991/978-94-6463-336-8_94.
16. Effect of reed straw on the performance of recycled brick aggregate concrete and evaluation of economic benefits / Y. Zhao [et al.] // *Construction and Building Materials*. – 2024. – 411. – P. 134205. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.134205.
17. Silva, A. Composite Materials of Rice Husk and Reed Fibers for Thermal Insulation Plates Using Sodium Silicate as a Binder / A. Silva, F. Gaspar, A. Bakatovich // *Sustainability*. – 2023. – 15 (14). – P. 11273. – DOI: 10.3390/su151411273.
18. Priyatham, B. Review on performance and sustainability of foam concrete / B. Priyatham, M. T. S. Lakshmayya, D. Chaitanya // *Materials Today: Proceedings*. – 2023. – DOI: 10.3390/buildings13071880.
19. Influence of dynamic load and water on energy accumulation and dissipation in sandstone / Y. Yang [et al.] // *Scientific Reports*. – 2023. – 13 (1). – P. 22010. – DOI: 10.1038/s41598-023-49319-3.
20. Recent advances in sustainable lightweight foamed concrete incorporating recycled waste and by-products: A review / S. Yang [et al.] // *Construction and Building Materials*. – 2023. – 403. – P. 133083. – DOI: 10.1016/j.matpr.2023.04.080.
21. Recent advances in sustainable lightweight foamed concrete incorporating recycled waste and by-products: A review / S. Yang [et al.] // *Construction and Building Materials*. – 2023. – 403. – P. 133083. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.133083.

REFERENCES

1. Ramamurthy K., Kunhanandan Nambiar E. K., Indu Siva Ranjani G. A classification of studies on properties of foam concrete. *Cem. Concr. Compos.*, 2009, 31, pp. 388–396.
2. Osman Gencel, Oguzhan Yavuz Bayraktar, Gokhan Kaplan, Oguz Arslan, Mehrab Nodehi, Ahmet Benli, Aliakbar Gholampour, Togay Ozbakkaloglu. Lightweight foam concrete containing expanded perlite and glass sand: Physicomechanical, durability, and insulation properties. *Constr. Build. Mater.*, 2022, vol. 320, p. 126187. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.126187.
3. Syed Nasir Shah, Kim Hung Mo, Soon Poh Yap, Jian Yang, Tung-Chai Ling. Lightweight foamed concrete as a promising avenue for incorporating waste materials: a review. *Resour., Conserv. Recycl.*, 2021, vol. 164, p. 105103. DOI: 10.1016/j.resconrec.2020.105103.
4. Jan Bubeník, Jiří Zach, Klára Křiváková, Vítězslav Novák, Martin Sedlmajer, Nikol Žižková. Behavior and properties of ultra-lightweight concrete with foamed glass aggregate and cellulose fibres under high temperature loading. *J. Build. Eng.*, 2023, vol. 72, p. 106677. DOI: 10.1016/j.job.2023.106677.
5. Muhammad Ahmad, Rashid Hameed, Shaban Shahzad, Muazzam Ghous Sohail. Performance evaluation of loadbearing compressed fully recycled aggregate concrete bricks. *Structures*, 2023, vol. 55, pp. 1235–1249. DOI: 10.1016/j.istruc.2023.06.098.
6. Mugahed Amran Y. H., Farzadnia N., Abang Ali A. A. Properties and applications of foamed concrete; a review. *Constr. Build. Mater.*, 2015, 101, pp. 990–1005.
7. Sudipta Ghosh, Amiya K. Samanta. Utilization of recycled refractory brick as fine aggregate on various properties of sustainable concrete. *Mater. Today: Proc.*, 2023. DOI: 10.1016/j.matpr.2023.03.7.
8. Ramamurthy K., Kunhanandan Nambiar E. K., Indu Siva Ranjani G. A classification of studies on properties of foam concrete. *Cem. Concr. Compos.*, 2009, 31, pp. 388–396.
8. Song P. S., Hwang S., Sheu B. C. Strength properties of nylon- and polypropylene-fiber-reinforced concretes. *Cem. Concr. Res.*, 2005, 35, pp. 1546–1550.
9. Shon Chang-Seon, Temirlan Mukashev, Deuckhang Lee, Dichuan Zhang, and Jong R. Kim. Can Common Reed Fiber Become an Effective Construction Material? Physical, Mechanical, and Thermal Properties of Mortar Mixture Containing Common Reed Fiber. *Sustainability*, 2019, 11, no. 3, p. 903. DOI: 10.3390/su11030903.
10. Available at: <https://patents.su/2-115415-sposob-izgotovleniya-izdelij-iz-kamyshebetona.html>
11. Wang X., Yu H., Jiao B., Lv J., Kovshar S. N., Leonovich S. N. Numerical Modeling and Simulation of Non-Metallic Fiber-Reinforced Concrete: Assessing the Structural Performance with Emphasis on Reeds and Coconut Shells. *Science & Technique*. 2024, 23 (4), pp. 315–324. DOI: 10.21122/2227-1031-2024-23-4-315-324.

12. Wang X., Yu H., Li F., et al. Effect of biological shells aggregate on the mechanical properties and sustainability of concrete. *Scientific Reports*, 2024, 14 (1), p. 10615. DOI: 10.1038/s41598-024-61301-1.
13. Wang X., Yu H., Sadovskaya E., et al. Comparative Study on the Applicability of Non-Metallic Nanofibers and Reed Fibers in Concrete. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya F. Stroitel'stvo. Prikladnye nauki* [Bulletin of Polotsk State University. Series F. Construction. Applied Sciences.], 2024, 36 (1), pp. 14–20. (in Russian). DOI: 10.52928/2070-1683-2024-36-1-14-20.
14. Yu H., Wang X., Nikolayevich K. S. Feasibility Analysis of Concrete Based on Shell Aggregate Fiber Additives for Structures. *Materials Research*, 2024, 3 (1). DOI: 10.57237/j.mater.2024.01.002.
15. Yu H., Wang X., Nikolaevich K. S., et al. Mechanical properties and environmental protection analysis of non-metallic fibers. *9th International Conference on Architectural, Civil and Hydraulic Engineering "CACHE 2023"*. Atlantis Press, 2023, pp. 830–842. DOI: 10.2991/978-94-6463-336-8_94.
16. Zhao Y., Lu X., Liu X., et al. Effect of reed straw on the performance of recycled brick aggregate concrete and evaluation of economic benefits. *Construction and Building Materials*, 2024, 411, p. 134205. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.134205.
17. Silva A., Gaspar F., Bakatovich A. Composite Materials of Rice Husk and Reed Fibers for Thermal Insulation Plates Using Sodium Silicate as a Binder. *Sustainability*, 2023, 15 (14), p. 11273. DOI: 10.3390/su151411273.
18. Priyatham B., Lakshmayya M. T. S., Chaitanya D. Review on performance and sustainability of foam concrete. *Materials Today: Proceedings*, 2023. DOI: 10.3390/buildings13071880.
19. Yang Y., Xing Y., Fang K., et al. Influence of dynamic load and water on energy accumulation and dissipation in sandstone. *Scientific Reports*, 2023, 13 (1), p. 22010. DOI: 10.1038/s41598-023-49319-3.
20. Yang S., Wang X., Hu Z., et al. Recent advances in sustainable lightweight foamed concrete incorporating recycled waste and byproducts: A review. *Construction and Building Materials*, 2023, 403, p. 133083. DOI: 10.1016/j.matpr.2023.04.080.
21. Yang S., Wang X., Hu Z., et al. Recent advances in sustainable lightweight foamed concrete incorporating recycled waste and byproducts: A review. *Construction and Building Materials*, 2023, 403, p. 133083. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.133083.

Статья поступила в редакцию 12.05.2025 г.

МЕТОД ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ РАВНОВЕСНЫХ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

¹Л. С. Васильев, ²И. Л. Ломаев, ¹С. Л. Ломаев

¹Удмуртский федеральный исследовательский центр
Уральского отделения Российской академии наук,
г. Ижевск, Российская Федерация

²Институт физики металлов им. М. Н. Михеева
Уральского отделения Российской академии наук,
г. Екатеринбург, Российская Федерация

Предложен метод построения диаграмм равновесных структурно-фазовых состояний нанокристаллических двойных сплавов замещения. Приведены простейшие формы математического представления таких диаграмм. Показано, что при механосплавлении многофазных сплавов, возможны процессы полного растворения вторичных фаз. В этих случаях наиболее вероятным результатом механосплавления является получение равновесных химически неоднородных однофазных твердых растворов различной степени насыщения примесными атомами. Химическая неоднородность составов в однофазных состояниях нанокристаллических сплавов обусловлена сегрегациями примесных элементов на межкристаллитных границах нанокристаллитов.

Ключевые слова: диаграммы равновесных фазовых состояний, методы математического моделирования

THE METHOD OF CONSTRUCTING DIAGRAMS OF EQUILIBRIUM STRUCTURAL-PHASE STATES OF NANOCRISTALLINE ALLOYS

¹L. S. Vasiliev, ²I. L. Lomaev, ¹S. L. Lomaev

¹Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences
Izhevsk, Russian Federation

²M. N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russian Federation

The method of constructing diagrams of equilibrium structural-phase states of nanocrystalline double alignment alloys is proposed. The simplest forms of mathematical presenta-

tion of such diagrams are given. It is shown that during the mechannovation of multiphase alloys, the processes of complete dissolution of the secondary phases are possible. In these cases, the most likely result of the mechanized payment is the obtaining of the equilibrium chemically heterogeneous single-phase solid solutions of varying degrees of saturation with imprinting atoms. The chemical heterogeneity of the compositions in single-phase states of the nanocrystalline alloys is due to segregations of impurities on the inter-cellular boundaries of nanocrystallites.

Keywords: diagrams of equilibrium phase states, methods of mathematical modeling

e-mail: VasilyevLS@yandex.ru

ВВЕДЕНИЕ

Диаграммы равновесных фазовых состояний обычных по структуре крупнокристаллических металлов и сплавов представляют собой достаточно мощный инструмент для создания многих перспективных материалов, необходимых в различных отраслях науки и техники [1]. Однако при исследовании наноструктурированных материалов они имеют существенно ограниченное применение. Основные проблемы состоят в том, что наноструктуры, наряду с известными из металловедения крупнокристаллическими фазами, содержат разветвленную дефектную структуру [2], удельный объем которой оказывается сравним с удельным объемом входящих в них фаз [3, 4]. Поэтому свойства наноматериалов во многих случаях определяются не столько свойствами самих фаз, сколько свойствами дефектной структуры материала в целом, в частности, свойствами межфазных и межкристаллитных границ, а также свойствами скоплений дислокаций, дисклинаций и точечных дефектов. Таким образом, для изучения свойств наноматериалов необходимо иметь диаграмму не фазовых, а структурно-фазовых состояний. Обычные же диаграммы равновесных фазовых состояний крупнокристаллических сплавов, как правило, не содержат характеристик дефектной структуры фаз [1], т. е. приспособлены к изучению материалов с преимущественно идеальной кристаллической структурой.

Существует ряд дополнительных проблем. Одна из них возникает из-за того, что элементы любой наноструктуры расположены в объеме материала, как правило, случайным образом. Это требует привлечения достаточно сложных статистических методов обработки экспериментальных данных. Вторая проблема связана с тем, что в диаграмму структурно-фазовых состояний наноматериалов необходимо вводить дополнительные термодинамические переменные, характеризующие дефектную подсистему сплава. Это приводит к тому, что диаграммы состояний, даже для простых двойных наноструктурированных сплавов, становятся многомерными (трёх и более измерений). При этом значительно усложняются правило фаз и правило рычага [1].

Перечисленные проблемы допускают различные решения. Цель представленной работы состоит в разработке методов аналитического построения диаграммы равновесных структурно-фазовых состояний на примере двойного сплава с наиболее простой фазовой структурой.

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ

Рассмотрим процесс приготовления наноструктурированного двойного сплава замещения $A_{1-c}-B_c$ методами механосплавления [4–6]. В этом процессе многофазный двойной сплав (рис. 1) или смесь порошков химически чистых металлов A и B сплавляется методами интенсивного пластического деформирования. Атомную концентрацию элемента B в сплаве примем равной c .

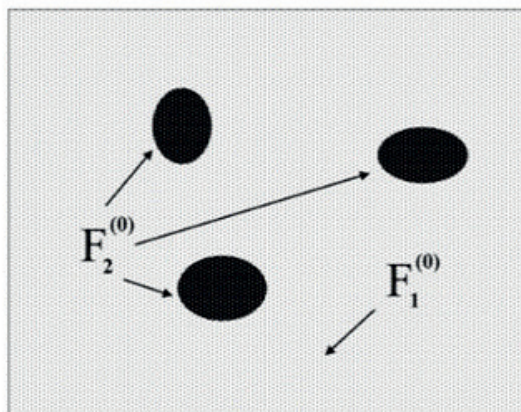


Рис. 1. Структура многофазного двойного сплава до деформации

Примем также, что в начальном состоянии сплав состоит из крупных кристаллов термодинамически равновесной фазы $F_1^{(0)}$ (матрицы сплава) и изолированных фрагментов инородной фазы $F_2^{(0)}$, состоящей из атомов вещества B (рис. 1). Фаза $F_1^{(0)}$ может представлять собой равновесный при заданной температуре твердый раствор $A_{1-c_1}-B_{c_1}$, в котором концентрация атомов вещества B равна c_1 .

Для простоты изложения будем полагать, что вещество A не растворяется в веществе B , а вещество B имеет ограниченную растворимость в веществе A . Условно диаграмма равновесных фазовых состояний этого сплава представлена на рис. 2 [1]. Общее число атомов в смеси или сплаве в начальном состоянии предполагаем фиксированным и равным N . Примем, что величины $N_1^{(0)}$, $N_{2B}^{(0)}$, представляют собой атомные доли фазы $F_1^{(0)}$ и вещества B фазы $F_2^{(0)}$ соответственно:

$$N_1^{(0)} + N_{2B}^{(0)} = 1. \quad (1)$$

Будем также полагать, что

$$N_1^{(0)} = N_{1A}^{(0)} + N_{1B}^{(0)}, \quad (2)$$

где $N_{1A}^{(0)}$, $N_{1B}^{(0)}$ – атомные доли веществ A и B фазы $F_1^{(0)}$ в сплаве, причем

$$N_{1B}^{(0)} + N_{2B}^{(0)} = N_B^{(0)}. \quad (3)$$

Здесь $N_B^{(0)}$ – атомная доля вещества B в сплаве.

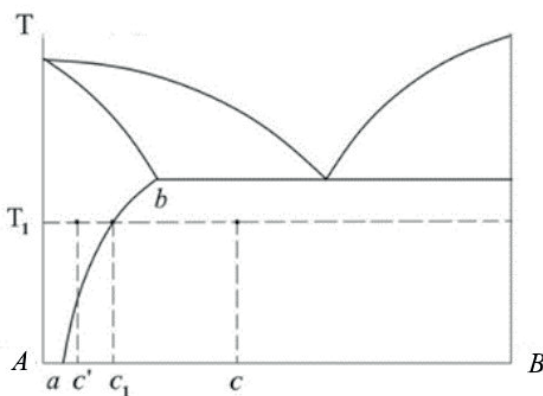


Рис. 2. Диаграмма равновесных фазовых состояний крупнокристаллического двойного сплава

Концентрации примеси в сплаве и в фазе $F_1^{(0)}$ при некоторой фиксированной температуре T_1 (рис. 2) даются формулами:

$$c = N_B^{(0)}, N_{1A}^{(0)} = 1 - c, \quad (4)$$

$$c_1 = \frac{N_{1B}^{(0)}}{N_1^{(0)}}. \quad (5)$$

Из диаграммы равновесий на рис. 2 находим:

$$N_1^{(0)} = \frac{1 - c}{1 - c_1}, \quad (6)$$

$$N_{2B}^{(0)} = \frac{c - c_1}{1 - c_1}, \quad (7)$$

$$N_{1B}^{(0)} = \frac{c_1(1 - c)}{1 - c_1}. \quad (8)$$

Следовательно, задав величины c и T_1 , из диаграммы равновесных фазовых состояний из формул (4)–(8) можно определить все значимые характеристики фаз сплава или смеси фаз в начальном состоянии. Это означает, что формулы (4)–(8) являются математическим представлением диаграммы равновесных фазовых состояний крупнокристаллического сплава при температурах ниже T_1 .

После механосплавления в зернах матрицы сплава и в объеме фрагментов вещества B образуется система нанокристаллических границ [3–6] (рис. 3а).

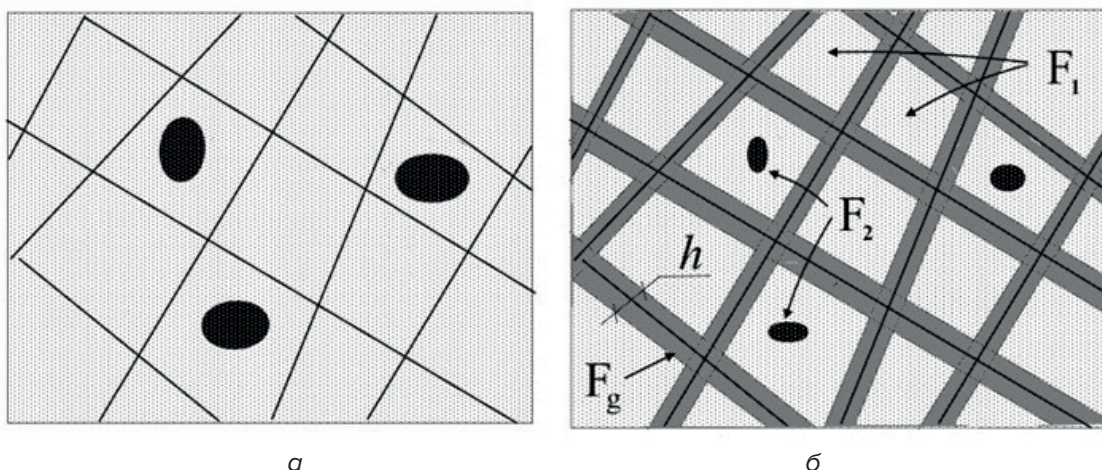


Рис. 3. Структура наноструктурированного сплава:

а – система нанокристаллических границ без сегрегаций, б – состояние нанокристаллического сплава с сегрегациями примеси на межкусталлитных границах

В процессе деформирования на этих границах образуются равновесные сегрегации примеси B (рис. 3б) [7–10]. В итоге возникает равновесное структурно-фазовое состояние нанокристаллической матрицы, которое обозначим символом F_n , а структурно-фазовое состояние фрагментов вещества B – символом F_2 .

Процессы образования сегрегаций на межкусталлитных границах поликристаллических сплавов наблюдали во многих работах [7, 9] и подробно изучены методами математического моделирования [7–10].

В состав фазы F_n входят два структурно различных объекта: F_1 – фрагменты сплава $A_{1-c_1}-B_{c_1}$, расположенные в объемах нанокристаллитов, и F_g – множества атомов системы межкусталлитных границ. Структуру системы F_g будем задавать средним размером нанокристаллита – d , и средней толщиной межкусталлитной границы – h (рис. 3б).

Введем также ряд дополнительных параметров. Атомную долю границ F_g в сплаве обозначим символом N_g . При этом требуем выполнения равенства:

$$N_g = N_{gA} + N_{gB}, \quad (9)$$

где N_{gA} и N_{gB} равны атомным долям вещества A и вещества B системы F_g соответственно. Концентрация примеси в сегрегациях на границах задана выражением:

$$c_g = \frac{N_{gB}}{N_g}. \quad (10)$$

В дальнейшем считаем, что для раствора $A_{1-c_1}-B_{c_1}$ в объеме кристаллитов и фрагментов вещества B , оставшихся в сплаве после деформирования, внешние условия термодинамического равновесия остались такими же как и в начальном состоянии. Полагаем, что величины N_1 и N_{2B} равны атомным долям фазы F_1 и вещества B фазы F_2 соответственно. Тогда в конечном состоянии должно выполняться равенство:

$$N_1 + N_{2B} + N_g = 1. \quad (11)$$

Введем также ряд дополнительных условий, накладываемых законом сохранения числа атомов в сплаве и теорией сегрегаций [7–10]:

$$c = N_{1B} + N_{2B} + N_{gB}, \quad (12)$$

$$c_1 = \frac{N_{1B}}{N_1}, \quad (13)$$

$$N_1 = N_{1A} + N_{1B}, \quad (14)$$

$$c_g = \beta c_1. \quad (15)$$

Здесь N_{1A} и N_{1B} равны атомным долям вещества A и вещества B фазы F_1 в сплаве соответственно. Величина $\beta = \beta(T)$ – средний по объему сплава коэффициент обогащения сегрегаций атомами примесей [7].

Определим значения величин N_{g1} и N_{g2} . Для этого введем величину общей площади межкристаллитных границ:

$$S = \frac{3V_n}{d}. \quad (16)$$

Здесь V_n – объем фазы F_n . В этом случае объем, занимаемый системой границ в матрице равен:

$$V_g = Sh. \quad (17)$$

Плотность узлов кристаллической решетки в границах определим выражением:

$$n_g = \frac{n_0}{(1 + \alpha c_g)^3}. \quad (18)$$

Здесь α и n_0 – коэффициент концентрационного расширения параметра кристаллической решетки [2] и плотность атомов химически чистого вещества A соответственно.

Плотность узлов кристаллической решетки в фазе F_n удовлетворяет соотношению:

$$n_n = \frac{n_0}{(1 + \alpha c_n)^3}, \quad (19)$$

где c_n – среднее по объему значение концентрации примеси в этой фазе:

$$c_n = \frac{c_g N_g + c_1 N_1}{1 - N_{2B}} = \frac{c - N_{2B}}{1 - N_{2B}}. \quad (20)$$

Отсюда находим отношение атомной доли межкристаллитных границ N_g к атомной доле нанокристаллического твердого раствора $N_n = N_g + N_1$:

$$\frac{N_g}{N_n} = \frac{V_g n_g}{V_n n_n} = \frac{3h(1 + \alpha c_n)^3}{d(1 + \alpha c_g)^3}. \quad (21)$$

Из формул (11), (20), (21) получим равенство:

$$N_g = \frac{3h}{d(1-N_{2B})^2} \left\{ \frac{1-N_{2B} + \alpha(c-N_{2B})}{(1+\alpha c_g)} \right\}^3. \quad (22)$$

Из выражений (10), (22), находим атомный состав межкристаллитных границ:

$$N_{gB} = c_g N_g, \quad (23)$$

$$N_{gA} = (1 - c_g) N_g. \quad (24)$$

В правых частях формул (22)–(24) величины считаются известными, поскольку они полностью определяются заданной структурой конечного состояния. При этом величины c , N_{2B} и d нельзя задавать независимо друг от друга, поскольку они должны удовлетворять законам сохранения числа атомов обоого сорта. В частности, в любой наноструктуре должны выполняться равенства:

$$N_{gA} + N_{1A} = N_{1A}^{(0)} = 1 - c. \quad (25)$$

Но из соотношений (14)–(17) следует, что:

$$N_{1A} = (1 - c_1)(1 - N_g - N_{2B}). \quad (26)$$

Подставив формулы (25), (26) в выражение (22) получим:

$$d = \frac{3h(c_g - c_1)}{\{(1 - c_1)(1 - N_{2B}) - (1 - c)\}(1 - N_{2B})^2} \left\{ \frac{1 - N_{2B} + \alpha(c - N_{2B})}{(1 + \alpha c_g)} \right\}^3. \quad (27)$$

Из этой формулы следует зависимость среднего размера кристаллита d от атомной доли инородной фазы F_2 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим наиболее полный набор параметров, который могла бы давать достаточно подробная диаграмма равновесных структурно-фазовых состояний для максимально полного описания состояния двойного сплава $A-B$, обладающего наноструктурой со средним размером кристаллита d при заданных температуре T , концентрации примесного элемента c , среднем значении коэффициента обогащения границ примесными сегрегациями β , значении коэффициента концентрационного расширения объема α , при средней толщине границ h и нормальном внешнем давлении $p = 0$. Все эти параметры надежно измеряются экспериментальными методами и могут считаться заданными изначально для любого наноматериала.

При этом важно иметь ввиду, что такого рода диаграммы могут существовать только для температур, не превышающих температуру рекристаллизации сплава, поскольку при высоких температурах наноструктура нестабильна и, следовательно, ее структурно-фазовые состояния не могут быть равновесными (точнее – квазиравновесными [2–4]).

В принятых выше обозначениях параметры, требуемые для полного описания состояния наноструктурированного сплава, должны составить следующий список: c_1 , c_g , N_{2B} , N_1 , N_{1A} , N_{1B} , N_g , N_{gA} , N_{gB} . Таким образом, этот список включает девять неизвестных величин.

В предыдущем разделе были получены уравнения, определяющие связи этих параметров друг с другом. При определенных условиях эти уравнения дают возможность рассчитать значения всех отмеченных неизвестных величин. Однако при исследовании наноструктур оказываются возможными два независимых варианта постановки задач.

Первый вариант определяется условием $N_{2B} > 0$. Оно требует сохранения фрагментов инородной фазы B в структуре сплава после механосплавления. Это условие легко устанавливается экспериментально рентгеноструктурными методами. Тогда ве-

личина c_1 определяется непосредственно из диаграммы равновесных фазовых состояний крупнокристаллического сплава, приведенной на рис. 2, поскольку в объемах нанокристаллитов для этого случая, по определению, могут содержаться только фрагменты равновесной фазы $F_1^{(0)}$ начального состояния.

Значение c_g , после этого, можно рассчитать по формуле (15). Далее, формула (27) позволяет рассчитать величину N_{2B} по известным значениям величин d , c_1 и c_g , а формула (22) определяет величину N_g по известному N_{2B} . Имея эти данные, из уравнений (23), (24) находим значения параметров N_{1A} и N_{1B} . Теперь параметр N_1 легко вычислить из уравнения (11), а параметры N_{1A} и N_{1B} рассчитываются из уравнений (26) и (14) соответственно.

Таким образом, при рассмотрении варианта задачи с условием $N_{2B} > 0$, система уравнений (11), (14), (15), (22)–(24), (26) и (27) совместно с диаграммой равновесных фазовых состояний крупнокристаллических двойных сплавов полностью эквивалентна заданию диаграммы равновесных структурно-фазовых состояний нанокристаллического сплава. Обратим внимание на то, что в рассматриваемом варианте задачи во всех структурных подсистемах сплава могут образовываться только насыщенные твердые растворы с равновесными для заданной температуры концентрациями c_1 или c_g соответственно.

Рассмотрим следующий вариант, при котором в результате механосплавления инородная фаза из химически чистого вещества B растворяется полностью, т. е. выполняется условие $N_{2B} = 0$.

В этом случае уравнения (27) и (15) сразу позволяют определить равновесные значения величин c_1 и c_g , которые, однако, теперь не будут совпадать с равновесными значениями этих величин, задаваемыми диаграммой состояний крупнокристаллического сплава. Это означает, что совокупность равновесных состояний наноматериалов значительно шире множества равновесных состояний крупнокристаллических сплавов. Дополнительные состояния в таких наноструктурах возникают за счет возможности образования ненасыщенных твердых растворов с концентрацией c' (рис. 2). Расчет остальных параметров наноструктуры последовательно проводится по уравнениям (14), (22)–(24) и (26), (27) как и в предыдущем случае с условием $N_{2B} > 0$.

Таким образом, в задаче с условием $N_{2B} = 0$, система уравнений (11), (14), (15), (22)–(24), (26) и (27) также полностью эквивалентна заданию диаграммы равновесных структурно-фазовых состояний нанокристаллического сплава. Использование диаграммы равновесных фазовых состояний крупнокристаллических двойных сплавов в этом случае полностью исключено.

Важно отметить, что во всех рассмотренных случаях в равновесных состояниях наноструктурированных сплавов никогда не образуются пересыщенные твердые растворы.

Приведенные примеры позволяют утверждать что систему уравнений (11), (14), (15), (22)–(24), (26) и (27) следует рассматривать как точную форму математического представления трёхмерной диаграммы равновесных структурно-фазовых состояний нанокристаллического двойного сплава, химический состав которого соответствует диаграмме, приведенной на рис. 2.

При использовании компьютерных технологий эти уравнения позволяют построить любые графические представления диаграммы равновесных структурно-фазовых состояний как в трёхмерном виде, так и любых ее двухмерных сечений.

ВЫВОДЫ

Математический анализ химического состава твердых растворов, содержащихся в объемах нанокристаллитов с учетом сегрегаций в системе межкристаллитных границ

позволяет построить полное аналитическое представление диаграммы равновесных структурно-фазовых состояний нанокристаллических сплавов.

Основные процессы, протекающие при механосплавлении металлов и сплавов, сводятся к образованию наноструктуры, деформационному растворению фаз и образованию равновесных насыщенных или ненасыщенных твердых растворов, содержащихся в объемах нанокристаллитов и в сегрегациях на их границах. Образование пересыщенных твердых растворов маловероятно.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства Образования и Науки РФ (№ ЕГИСУ НИОКТР 124021900079-9) и государственного задания для ИФМ УрО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физическое металловедение. – М. : Metallurgiya, 1987. – Т. 2. – 624 с.
2. Штремель, М. А. Прочность сплавов / М. А. Штремель. – М. : Metallurgiya, 1982. – Ч. 1. Дефекты решетки. – 277 с.
3. Проблемы нанокристаллических материалов : сб. науч. тр. / под ред. В. В. Устинова, Н. И. Носковой. – Екатеринбург : УрО РАН, 2002. – 577 с.
4. Gusev, A. I. High-energy ball milling of nonstoichiometric compounds / A. I. Gusev // *Physics-Uspekhi* – 2020. – Vol. 63, iss. 4. – Pp. 342–364. – DOI: 10.3367/UFNe.2019.06.038581.
5. Eryomina, M. A. Intermetallic bulk phase Nb₅Al₃C_x synthesized via wet ball milling / M. A. Eryomina, S. F. Lomayeva, A. N. Maratkanova // *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*. – 2023. – 8 p. – DOI: 10.1080/24701556.2023.2240782.
6. V. A. Shabashov [et al.] // *Phys. Met. Metall.* – 2016. – Vol. 117. – № 8. – p. 833.
7. Lejček, P. Grain Boundary Segregation in Metals / P. Lejček. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
8. Л. С. Васильев, И. Л. Ломаев, Е. П. Елсуков // *Физика Металлов и Металловедение*. – 2006. – Т. 102. – № 2. – С. 201.
9. И. К. Разумов [и др.] // *УФН*. – 2020. – Т. 190. – № 9. – С. 785–810.
10. С. Л. Ломаев, Л. С. Васильев // *Коллоид. журнал*. – 2024. – Т. 86, № 2. – С. 227–233.

REFERENCES

1. *Fizicheskoe metallovedenie*. [Physical metal science]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987, vol. 2, 624 p. (in Russian).
2. Shtremel' M. A. *Prochnost' spлавov. Defekty reshetki*. [The strength of the alloys. Defects of the grate]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1982, 277 p. (in Russian).
3. Ustinova V. V., Noskovoi N. I. Ed. *Problemy nanokristallicheskih materialov* [Problems of nanocrystalline materials]. Yekaterinburg, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences Publ., 2002, 577 p. (in Russian).
4. Gusev A. I. High-energy ball milling of nonstoichiometric compounds. *Physics-Uspekhi*, 2020, vol. 63, iss. 4, pp. 342–364. DOI: 10.3367/UFNe.2019.06.038581.
5. Eryomina M. A., Lomayeva S. F., Maratkanova A. N. Intermetallic bulk phase Nb₅Al₃C_x synthesized via wet ball milling. *Inorganic and Nano-metal chemistry*, 2023, 8 p. DOI: 10.1080/24701556.2023.2240782.
6. Shabashov V. A., Sagaradze V. V., Zamatovskii A. E., et al. *Phys. Met. Metall.*, 2016, vol. 117, № , p. 833.
7. Lejček P. *Grain Boundary Segregation in Metals*. Springer-Werlag Berlin Heidelberg, 2010.
8. Vasil'ev L. S., Lomaev I. L., Elsukov E. P. *Fizika Metalliv i Metallovedenie* [Physics of Metals and Metallurgy], 2006, vol. 102, № 2, p. 201. (in Russian).
9. Razumov I. K., Ermakov A. E., Gornostyrev Yu. N., Straumal B. B. *Physics-Uspekhi*, 2020, vol. 190, № 9, pp. 785–810. (in Russian).
10. Lomaev S. L., Vasil'ev L. S. *Kolloid. Zhurnal* [Colloid. Journal], 2024, vol. 86, № 2, pp. 227–233. (in Russian).

Статья поступила в редакцию 11.05.2025 г.

СПЛАВЫ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ЖАРОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ Ni–Cr–Al–Y МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

А. Т. Волочко, В. А. Зеленин,
Г. В. Марков, Н. Ю. Мельник

Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси,
г. Минск, Республика Беларусь

В статье показана перспективность получения мишеней из сплавов системы Ni–Cr–Al–Y для жаростойких покрытий. Проведен анализ термодинамической стабильности сплавов системы Ni–Cr–Al. Установлено, что оптимальными, с точки зрения жаростойкости, двухкомпонентными сплавами систем Al–Ni и Al–Cr, являются сплавы, соответствующие стехиометрии гетероассоциатов NiAl и CrAl. Проведен расчет тройной эвтектики в системе Al–Cr–Ni. Установлено, что тройная эвтектика в системе Al–Cr–Ni плавится при температуре 1290 °С и содержит, в мас. %: Cr – 11,4, Al – 9,9 и Ni – 78,7. Определено, что добавление в эвтектический сплав до 2 мас. % Y, Hf и Si приводит к повышению температуры его плавления до 1380 °С, а, соответственно, и к повышению жаростойкости сплава. Установлено, что состав эвтектики NiCrAl при введении до 2 мас. % Y, Hf и Si вследствие сохранения координационных связей атомов в гетероассоциатах NiAl и CrAl практически не изменяется. В связи с этим, изготовленные из рассчитанного эвтектического состава сплава допированные Y, Hf и Si мишени, будут отличаться повышенной стойкостью к растрескиванию, как при изготовлении методом литья, так и при их циклическом нагреве – охлаждении в установке магнетронного распыления.

Ключевые слова: мишень, магнетронное распыление, жаропрочные сплавы, покрытия, термодинамическая стабильность

ALLOYS FOR FORMING OF HEAT-RESISTANT Ni–Cr–Al–Y COATINGS BY THE MAGNETRON SPUTTERING METHOD

A. T. Volochko, V. A. Zelenin,
G. V. Markov, N. Yu. Melnik

Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Republic of Belarus

The article demonstrates the potential of producing targets from alloys of the Ni–Cr–Al–Y system for heat-resistant coatings. Thermodynamic stability of alloys of Ni–Cr–Al system has been analyzed. It is established that the optimal, from the point of view of heat resistance, two-component alloys of Al–Ni and Al–Cr systems are the alloys corresponding to the stoichiometry of NiAl and CrAl heteroassociates. The calculation of the ternary eutectic in the Al–Cr–Ni system has been carried out. It is established that the ternary eutectic in the Al–Cr–Ni system melts at a temperature of 1290 °C and contains, in wt. %: Cr – 11.4, Al – 9.9 and Ni – 78.7. It has been determined that the addition of up to 2 wt. % Y, Hf and Si to the eutectic alloy leads to an increase in its melting temperature up to 1380 °C, and, accordingly, to an increase in the heat resistance of the alloy. It is established that the composition of NiCrAl eutectic at introduction of up to 2 wt. % Y, Hf and Si due to preservation of coordination bonds of atoms in NiAl and CrAl heteroassociates practically does not change. In this connection, the Y, Hf and Si doped targets made of the calculated eutectic alloy composition will be characterized by increased resistance to cracking, both during casting and during their cyclic heating – cooling in the magnetron sputtering unit.

Keywords: target, magnetron sputtering, heat-resistant alloys, coatings, thermodynamic stability

e-mail: bukato.natallia@gmail.com

ВВЕДЕНИЕ

Широко используемые в настоящее время жаропрочные материалы на никелевой основе, из которых изготавливаются, например, детали горячего тракта авиационных газотурбинных двигателей, обычно работают при предельно допустимых температурах. При этом максимальная рабочая температура сплавов, разработанных на базе системы Ni–Cr, не превышает 1100 °C, поскольку составляет ~ 0,85 температуры их плавления $T_{\text{плав}}$ и является физическим пределом этих сплавов. В то же время, для создания высокоэффективных энергетических установок и газовых турбин нового поколения требуются жаропрочные сплавы с рабочей температурой 1300–1400 °C, которые разрабатываются на основе системы Ni–W, и в наибольшей степени отвечают требованиям, предъявляемым к жаропрочным и жаростойким композициям. Например, сплав состава 70 % Ni и 30 % W, представляющий собой гомогенный твердый раствор, имеет температуру плавления 1550 °C и отличается высокой пластичностью [1].

Одним из способов увеличения рабочих температур сплавов на базе системы Ni–Cr и обеспечения их длительной работоспособности является нанесение жаростойких покрытий, которые позволяют существенно увеличить срок эксплуатации газотурбинных двигателей и поднять температуру горячих газов на входе в турбину. Жаростойкие покрытия наносят, в основном, вакуумно-дуговым методом, который еще называют методом конденсации с ионной бомбардировкой (КИБ). В частности, это двухслойные покрытия на основе систем Ni–Cr–Al–Y и Al–Ni–Y. Основным недостатком метода КИБ является наличие, наряду с атомарной паровой, микрокапельной фазы, которая генерируется в катодных пятнах вакуумного дугового разряда и встраивается в покрытие. В результате, структура и состав покрытия становятся гетерогенными и неоднородными по толщине, что значительно снижает жаростойкость покрытий.

В последнее время всё более широкое применение для нанесения покрытий различного функционального назначения находит магнетронный метод, который лишён указанного недостатка, присущего вакуумно-дуговому методу. Использование метода магнетронного распыления позволяет на 20–30 % повысить функциональные свойства, прежде всего, жаростойкость многокомпонентных наноконпозиционных покрытий, тем-

пература эксплуатации которых увеличивается с ~ 1100 до 1250 °C. Наиболее перспективными в настоящее время являются покрытия системы Ni–Cr–Al–Y, допированные Re, Hf и/или Nd [2–4]. Они могут быть нанесены несколькими технологическими методами, но, как следует из результатов анализа мировых тенденций развития ионно-плазменных методов нанесения покрытий, к которым относятся магнетронный и вакуумно-дуговой, наиболее перспективным для этих целей является магнетронный метод [5–8].

Главным недостатком сплавов на основе хрома, препятствующим их широкому использованию, является повышенная склонность к хрупкому разрушению при комнатной температуре. В связи с этим номенклатура серийно изготавливаемых хромосодержащих мишеней многокомпонентных составов для установок магнетронного распыления в настоящее время сильно ограничена.

Целью данной работы является исследование возможностей получения мишеней системы Ni–Cr–Al–Y для установок магнетронного распыления методом литья.

АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ni–Cr–Al

В сплавах системы Ni–Cr–Al возможно образование ряда интерметаллических соединений, из которых наиболее стабильными являются соединения Ni_3Al ($T_{\text{плав}} = 1668$ K) и Cr_5Al_8 ($T_{\text{плав}} = 1623$ K) (рис. 1, 2) [9].

Определение состава наиболее термодинамически стабильного сплава системы Ni–Cr–Al может быть проведено на основании данных об энергиях координационных связей атомов, в частности с использованием зависимостей, приведенных в [10].

Энергию координационных связей в двойных сплавах AB , согласно [10], можно определить по уравнению:

$$E_{(A-B)}^{\text{кр}} = Q_{\text{ат}} AB_{\text{кр}} / z, \quad (1)$$

где $Q_{\text{ат}} AB_{\text{кр}}$ – теплота атомизации сплава AB , которая включает в себя тепловой эффект образования вещества ($\Delta H_{f298}^0 AB_{\text{кр}}$) и сумму теплот атомизации компонентов A и B ($Q_{\text{ат}} A_{\text{кр}}$ и $Q_{\text{ат}} B_{\text{кр}}$):

$$Q_{\text{ат}} AB_{\text{кр}} = Q_{\text{ат}} A_{\text{кр}} + Q_{\text{ат}} B_{\text{кр}} - (\Delta H_{f298}^0 AB_{\text{кр}}), \quad (2)$$

где z – координационное число (КЧ) атомов A и B в соединении AB . Как правило, $z_A = z_B$.

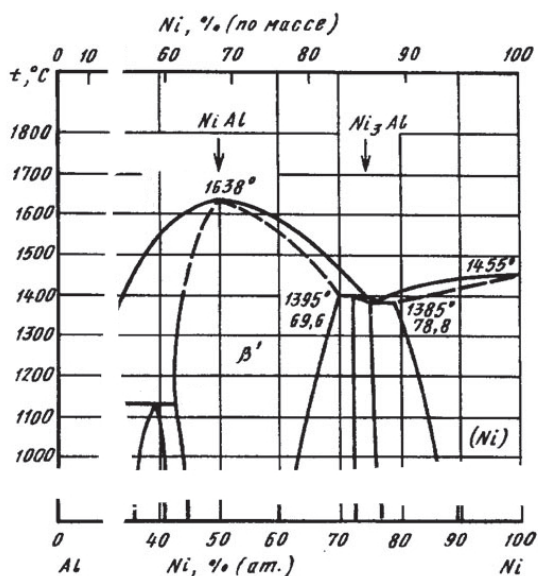


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Al–Ni [9]

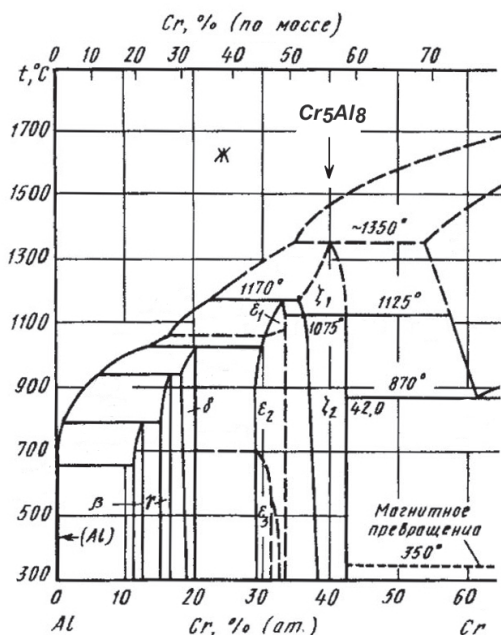


Рис. 2. Диаграмма состояния системы Al–Cr [9]

Соотношение между энергией координационной связи в системе металл – металл и разностью электроотрицательностей X_A и X_B элементов A и B имеет вид:

$$E_{(A-B)}^{кр} = 1/2(E_{(A-A)}^{кр} + E_{(B-B)}^{кр}) + 100(X_A - X_B)^2 - 200(X_A - X_B)^4, \quad (3)$$

где E – энергия координационной связи выражена в кДж·моль⁻¹.

Уравнения (1)–(3) позволяют определить энергии связей между атомами в расплавах, содержащих соединения и гетероассоциаты, что необходимо при расчетах составов многокомпонентных сплавов.

На основании данных по теплоте образования элементов $\Delta H_{S, 298}$ [11], принимая для Ni и Al (ГЦК-решетка) $z_{Ni} = z_{Al} = 12$ и для Cr (ОЦК-решетка) $z = 8 + 6$, по уравнению (1) были получены следующие значения энергий связи в кристаллитах Al, Ni и Cr:

$$E_{Al-Al} = 55,0; E_{Ni-Ni} = 71,5; E_{Cr-Cr} = 56,7 \text{ [кДж/моль]}.$$

Для интерметаллида NiAl в твердом состоянии на основании уравнения (3) были получены следующие значения энергии координационных связей:

$$E_{Al-Al} = 66,0; E_{Ni-Ni} = 64,0; E_{Al-Ni} = 99,0 \text{ [кДж/моль]}.$$

В [12] для идеальных твердых растворов хрома и никеля в жидком алюминии (при 1000 K) были получены следующие значения энергий координационных связей между атомами:

$$E_{Al-Al} = 72,9; E_{Ni-Ni} = 76,3; E_{Cr-Cr} = 71,5 \text{ [кДж/моль]};$$

$$E_{Al-Ni} = 100,0; E_{Al-Cr} = 91,0 \text{ [кДж/моль]}.$$

Наличие в расплавах систем Al–Cr и Al–Ni более прочных гетероядерных связей E_{Al-Ni} и E_{Al-Cr} по сравнению с гомоядерными свидетельствует о принципиальной возможности стабилизации их свойств.

Согласно теории Петрушевского М. С. и Гельда П. В. [11] энергия межатомного взаимодействия зависит от состава сплава, что связано, прежде всего, с изменением КЧ. Так, исследования систем Al–Cr и Al–Ni показали, что КЧ Ni и Cr равны 6,3 и 6,0, соответственно. Известно, что при плавлении алюминия происходит переход от ГЦК решетки ($z = 12$) к более низкой кубической плотной упаковке атомов ($z = 6$), которая может быть

представлена также как ГЦК решетка с полностью заполненными октаэдрическими порами. Растворы переходных металлов в жидком алюминии образованы по принципу замещения, а координация атомов растворенных металлов совпадает с координацией атомов алюминия. Строение расплавленного интерметаллида NiAl по взаимному расположению атомов, по-видимому, аналогично структуре каменной соли NaCl. Строение жидких сплавов системы Al–Ni с содержанием до 50 ат. % никеля можно представить в виде заполненной ГЦК-решетки из атомов алюминия с частичным или полным (для интерметаллида NiAl) замещением находящихся в октаэдрических порах атомов алюминия атомами никеля. При более высоких концентрациях никеля в сплавах их строение правильнее представлять в виде заполненной ГЦК-решетки из атомов никеля с частичным замещением находящихся в октаэдрических порах атомов никеля атомами алюминия.

В соответствии с представлениями о строении жидких сплавов совпадение результатов расчетов энергии координационных связей между атомами алюминия и никеля в интерметаллиде NiAl ($E_{\text{Al-Ni}} = 99,0$ кДж/моль) и в разбавленном растворе никеля в алюминии ($E_{\text{Al-Ni}} = 100,0$ кДж/моль) объясняется одинаковыми КЧ сольватации в этих случаях.

Оптимальными с точки зрения жаростойкости двухкомпонентными сплавами систем Al–Ni и Al–Cr, являются сплавы, соответствующие стехиометрии гетероассоциатов NiAl и CrAl. Избыточное содержание того или иного элемента в сплавах по отношению к стехиометрическим составам приведет, вследствие установления большего числа координационных связей между атомами избыточного элемента с меньшей энергией, к более интенсивному его испарению при высоких температурах, т. е. к снижению жаростойкости. В результате при указанных отклонениях составы сплавов при высоких температурах будут стремиться к равновесным, соответствующим стехиометрии гетероассоциатов NiAl и CrAl.

Вследствие меньшей энергии координационных связей между атомами хрома и алюминия ($E_{\text{Al-Cr}} = 91,0$ кДж/моль) суммарное давление паров элементов гетероассоциата CrAl будет выше, т. е. его жаростойкость будет ниже. Точный расчет состава наиболее термодинамически стабильного трехкомпонентного сплава будет возможен при установлении прямых зависимостей между энергиями координатных связей и давлениями паров атомов гетероассоциатов при различных температурах. В связи с этим на основании проведенного анализа представлялась целесообразной экспериментальная проверка сплавов.

РАСЧЕТ СОСТАВА СПЛАВА Ni–Cr–Al–Y

Проведен расчет тройной эвтектики в системе Al–Cr–Ni. Это позволило определить область, в которой возможно получение мишенной методом литья. В соответствии с [13] температуру плавления тройной эвтектики в системе Al–Cr–Ni можно рассчитать, используя в качестве исходных данные двойных диаграмм состояния и рассмотрев в качестве базовой систему $(\text{NiAl-Cr})_{\text{эвт}}\text{-Ni}$.

Двойные диаграммы состояния системы Al–Cr–Ni приведены на рис. 1–3.

В соответствии с [13] для двойных систем

$$T_{\text{эвт}} = K_{\text{эвт}} (T_1 + T_2), \quad (4)$$

где $K_{\text{эвт}}$ – коэффициент эвтектической температуры

$$K_{\text{эвт}} = 0,497 \exp(-0,2657X), \quad (5)$$

X – масштабный температурный параметр, определяемый по уравнению

$$X = (T_1 - T_2) / (T_1 + T_2)^{0,74}. \quad (6)$$

Далее выполнен расчет эвтектики в системе Cr–NiAl.

По (4)–(6) определен $X = (1863 - 1638) / (1863 + 1638)^{0,74} = 0,5364$.

$$K_{\text{ЭТ}} = 0,497 \exp(-0,2657 \times 0,5364) = 0,4310$$

$$T_{\text{ЭВТ}} = 0,4310 \times (1863 + 1638) = 1510 \text{ }^{\circ}\text{C}.$$

Для системы e_2 –Ni

$$X = (1510 - 1455) / (1510 + 1455)^{0,74} = 0,1482$$

$$K_{\text{ЭТ}} = 0,497 \exp(-0,2657 \times 0,1482) = 0,4326$$

$$T_{\text{ЭВТ}} = 0,4326 \times (1510 + 1455) = 1290 \text{ }^{\circ}\text{C} \text{ (эвтектика } E, \text{ рис. 4)}$$

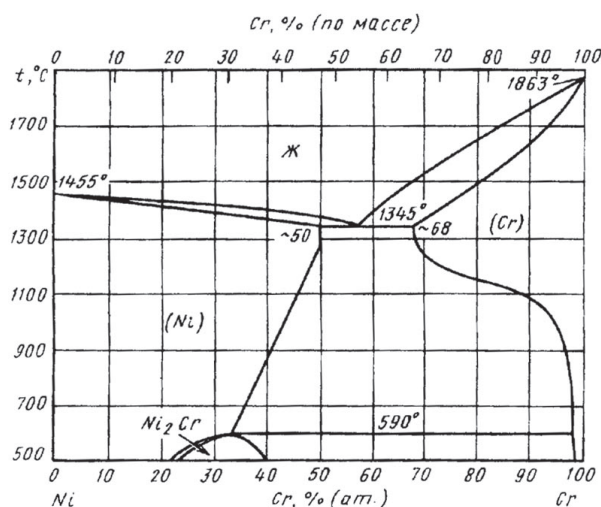


Рис. 3. Диаграмма состояния системы Ni–Cr

Расчет эвтектических концентраций элементов (в % по массе) проведен в соответствии с [13] с использованием вычисленных значений температур плавления эвтектик e_2 и E по формулам:

$$C_{\text{ЭВТ}}^{T_1} = [(T_2 - T_{\text{ЭВТ}}) / (T_1 + T_2 - 2T_{\text{ЭВТ}})] \times 100 \%, \quad (7)$$

$$C_{\text{ЭВТ}}^{T_2} = [(T_1 - T_{\text{ЭВТ}}) / (T_1 + T_2 - 2T_{\text{ЭВТ}})] \times 100 \%. \quad (8)$$

Для системы Cr–NiAl:

$$C_{\text{ЭВТ}}^{T_1} = 100 \times [(1863 - 1510) / (3501 - 3020)] = 73,4 \text{ мас. \% NiAl}.$$

$$C_{\text{ЭВТ}}^{T_2} = 100 - 73,4 = 26,6 \text{ мас. \% Cr}.$$

В 73,4 мас. % NiAl содержится 50,3 мас. % Ni и 23,1 мас. % Al.

Таким образом, в эвтектике e_2 содержится, в мас. %: Cr – 26,6; Al – 23,1 и Ni – 50,3.

Для системы Ni– e_2 :

$$C_{\text{ЭВТ}}^{T_1} = 100 \times [(1510 - 1290) / (2965 - 2580)] = 57,14 \text{ мас. \% Ni}.$$

$$C_{\text{ЭВТ}}^{T_2} = 100 - 57,14 = 42,86 \text{ мас. \% эвтектики } e_2.$$

В 42,86 мас. % эвтектики e_2 содержится в мас. %: Cr – 11,4; Al – 9,9 и Ni – 21,6.

В ат. %: Cr – 23, Al – 38,5 и Ni – 38,5.

Таким образом, в эвтектике E содержится, в мас. %: Cr – 11,4; Al – 9,9 и Ni – (57,14 + 21,56) = 78,7.

В ат. %: Cr – 11,4; Al – 19 и Ni – 69,6.

Результаты расчета эвтектик e_2 и E в системе Al–Cr–Ni представлены на рис. 4.

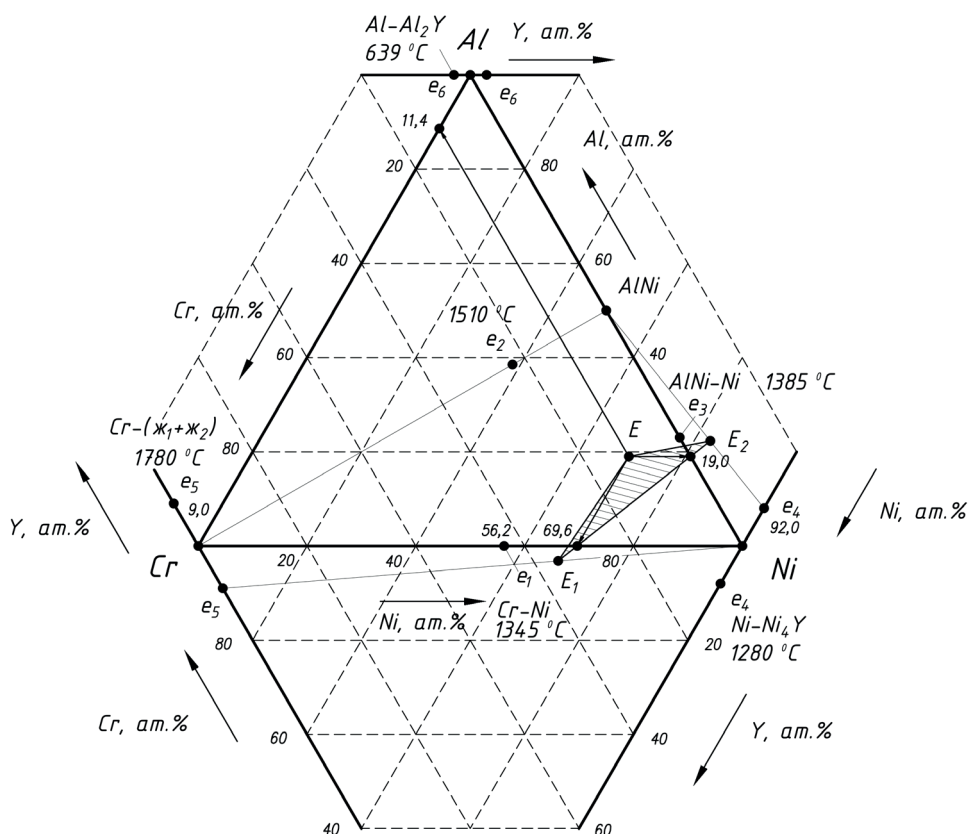


Рис. 4. Концентрации элементов в тройной эвтектике E

Для повышения жаростойкости целесообразна разработка многокомпонентных систем сплавов с введением в них, в первую очередь, редкоземельных металлов. В связи с этим были определены базовые системы сплавов для разработки новых жаростойких материалов, включающие переходные металлы (Cr, Ni) и редкоземельный элемент (Y).

Анализ тройных систем Al–Ni–Y, Al–Cr–Y и Cr–Ni–Y (рис. 4) показал, что в этих системах наибольший интерес представляют двойные эвтектики e_4 (Ni–Ni₄Y, 1280 °C) и e_5 [Cr–(ж₁ + ж₂), 1780 °C].

Тройные эвтектики в этих системах E_1 и E_2 , условно показанные на рис. 4, а также ранее рассчитанная точка E тройной эвтектики системы Al–Cr–Ni определяют область четверных сплавов, заштрихованную на рис. 4, представляющую наибольший интерес для разработки новых составов жаростойких покрытий на основе системы Al–Cr–Ni–Y.

Результаты дальнейших расчётов показывают, что добавление в эвтектику системы Al–Cr–Ni таких элементов как Y, Hf, Si в размере не более 2 мас. % должно привести к повышению её температуры плавления до 1380 °C, а, соответственно, и к повышению жаростойкости всего сплава. Вместе с тем состав эвтектики NiCrAl практически не изменится, так как останутся без изменений координационные связи атомов. Таким образом, например сплав состава, в мас. %: Ni–11,4Cr–10,0Al–1,5Y будет обладать большей жаростойкостью по сравнению с жаростойкостью базового сплава NiCrAl.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен анализ термодинамической стабильности сплавов системы Ni–Cr–Al. Установлено, что оптимальными, с точки зрения жаростойкости, двухкомпонентными сплавами систем Al–Ni и Al–Cr, являются сплавы, соответствующие стехиометрии гете-

роассоциатов NiAl и CrAl. Показано, что в тройных системах Al–Ni–Y, Al–Cr–Y и Cr–Ni–Y наибольший интерес представляют двойные эвтектики Ni–Ni₄Y и Cr–(ж₁ + ж₂) с температурами плавления 1280 и 1780 °С соответственно. Область, охватывающая расположение тройных эвтектик в этих системах, а также в системе Al–Cr–Ni, представляет наибольший интерес для разработки новых составов жаростойких покрытий на основе системы Al–Cr–Ni–Y.

2. Установлено, что тройная эвтектика в системе Al–Cr–Ni плавится при температуре 1290 °С и содержит, в мас. %: Cr – 11,4; Al – 9,9 и Ni – 78,7. Определено, что добавление в эвтектику до 2 мас. % Y, Hf и Si приводит к повышению температуры её плавления до 1380 °С, а, соответственно, и к повышению жаростойкости сплава.

3. Показано, что поскольку состав эвтектики NiCrAl при введении до 2 мас. % Y, Hf и Si вследствие сохранения координационных связей атомов в гетероассоциатах NiAl и CrAl практически не изменяется, то изготовленные из рассчитанного эвтектического состава сплава, содержащего до, в мас. %: Cr – 11,4; Al – 9,9 и Ni – 78,7, допированные Y, Hf и Si, мишени будут отличаться повышенной стойкостью к растрескиванию, как при изготовлении методом литья, так и при их циклическом нагреве-охлаждении в установке магнетронного распыления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Исследование свойств жаропрочных сплавов на никель-вольфрамовой основе / В. И. Антипов [и др.] // Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества : VI междунар. конф. с элементами научной школы для молодежи, Суздаль, 3–7 окт. 2016 г. : сб. материалов. – М. : ИМЕТ РАН, 2016. – С. 69–70.
2. Pooja Mangaladevi A comparison of high temperature corrosion behaviour between uncoated, Ni–Cr–Mo and Ni–Cr–Al–Y coated 316 stainless steel in ZnCl₂–KCl environment / Pooja Mangaladevi [et al.] // Results in Engineering. – 2025. – 25. – P. 103920. – DOI: 10.1016/j.rineng.2025.103920.
3. Na Ta Effect of temperature gradient on microstructure evolution in Ni–Al–Cr bond coat/substrate systems: A phase-field study / Na Ta [et al.] // Surface and Coatings Technology – 2015. – Pp. 364–374. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.10.061.
4. Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)C hard coatings / V. Braic [et al.] // Surt. Coat. Technol. – 2012. – 211. – Pp. 117–121.
5. CoCrFeNi High-Entropy Alloy Thin Films Synthesised by Magnetron Sputter Deposition from Spark Plasma Sintered Targets / H. Schwarz [et al.] // Coating. – 2021. – 11. – Pp. 468.
6. Microstructure and Properties of coatings of AlFeCoNiCuZrV Alloy by Direct Current Magnetron Sputtering / Li X. [et al.] // Mater. Res. – 2016. – 19. – Pp. 802–806.
7. Клопп, У. Д. Сплавы на основе хрома / У. Д. Клопп, Ч. Симс, В. Хагель // Жаропрочные сплавы / пер. с англ. ; под ред. Е. М. Савицкого. – М. : Металлургия, 1976. – С. 166–186.
8. Лабутин, А. А. Метод магнетронного напыления для получения жаростойких покрытий на основе иридия / А. А. Лабутин, А. С. Ленковец, В. В. Дервук // Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества : VI междунар. конф. с элементами научной школы для молодежи, Суздаль, 3–7 окт. 2016 г. : сб. материалов. – М. : ИМЕТ РАН, 2016. – 122 с.
9. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справ. : в 3 т. / под ред. Н. П. Лякишева. – М. : Машиностроение, 1997. – Т. 2. – С. 275–284.
10. Свидунович, Н. А. Взаимодействие компонентов в сплавах / Н. А. Свидунович, В. П. Глыбин, Л. К. Свирко ; под ред. И. С. Куликова. – М. : Металлургия, 1989. – 158 с.
11. Петрушевский, М. С. Учет ближнего порядка при расчете термодинамических характеристик жидких сплавов Me–Si / М. С. Петрушевский, П. В. Гельд // Темат. сб. науч. тр. ИМЕТ АН СССР – М.: Металлургия, 1971. – С. 350–355.
12. Данилин, Б. С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок / Б. С. Данилин. – М. : Энергоатомиздат, 1989. – 328 с.
13. Крукович, М. Г. Расчет эвтектических концентраций и температуры в двух- и многокомпонентных системах / М. Г. Крукович // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2005. – № 10. – С. 9–17.

REFERENCES

1. Antipov V. I., Vinogradov L. V., Kolmakov A. G., Baranov E. E. Issledovanie svoystv zharoprochnykh splavov na nikel' – vol'framovoi osnove [Study of properties of heat-resistant nickel-tungsten-based alloys]. *VI Mezhdunarodnaya konferentsiya s elementami nauchnoi shkoly dlya molodezhi «Funktsional'nye nanomaterialy i vysokochistye veshchestva»* [The VI International Conference with elements of a scientific school for youth "Functional Nanomaterials and High-Purity Substances"]. Moscow, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science Publ., 2016, pp. 69–70. (in Russian).
2. Mangaladevi Pooja, Vijeesh V., Ravishankar K. S., Madav Vasudeva. A comparison of high temperature corrosion behaviour between uncoated, Ni–Cr–Mo and Ni–Cr–Al–Y coated 316 stainless steel in ZnCl_2 –KCl environment. *Results in Engineering*, 2025, 25, p. 103920. DOI: 10.1016/j.rineng.2025.103920.
3. Na Ta, Lijun Zhang, Ying Tang, Weimin Chen, Yong Du. Effect of temperature gradient on microstructure evolution in Ni–Al–Cr bond coat/substrate systems: A phase-field study. *Surface and Coatings Technology*, 2015, pp. 364–374. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.10.061.
4. Braic V., et al. Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)C hard coatings. *Surt. Coat. Technol.*, 2012, 211, pp. 117–121.
5. Schwarz H., et. al. CoCrFeNi High-Entropy Alloy Thin Films Synthesised by Magnetron Sputter Deposition from Spark Plasma Sintered Targets. *Coating*, 2021, 11, pp. 468.
6. Li X., et al. Microstructure and Properties of coatings of AlFeCoNiCuZrV Alloy by Direct Current Magnetron Sputtering. *Mater. Res.*, 2016, 19, pp. 802–806.
7. Klopp U. D., Sims C. H., Hagel' V. Splavy na osnove khroma [Alloys based on chromium]. *Zharoprochnye splavy* [Refractory alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976, pp. 166–186. (in Russian).
8. Labutin A. A., Lenkovec A. S., Dervuk V. V. Metod magnetronnogo napyleniya dlya polucheniya zharostoikikh pokrytii na osnove iridiya [Magnetron sputtering method for obtaining heat-resistant iridium-based coatings]. *VI Mezhdunarodnaya konferentsiya s elementami nauchnoi shkoly dlya molodezhi «Funktsional'nye nanomaterialy i vysokochistye veshchestva»* [The VI International Conference with elements of a scientific school for youth "Functional Nanomaterials and High-Purity Substances"]. Moscow, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science Publ., 2016, pp. 122. (in Russian).
9. *Diagrammy sostoyaniya dvoinykh metallicheskih system* [Phase diagrams of binary metallic systems]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1997, vol. 2, pp. 275–284.
10. Svidunovich N. A., Glybin V. P., Svirko L. K. *Vzaimodeistvie komponentov v splavah* [The interaction of components in alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1989, 158 p. (in Russian).
11. Petrushevskii M. S., Gel'd P. V. Uchet blizhnego poryadka pri raschete termodinamicheskikh kharakteristik zhidkikh splavov Me–Si [Taking into account short-range order when calculating the thermodynamic characteristics of liquid alloys Me–Si.]. *Tematicheskii sbornik nauchnykh trudov IMET AN SSSR* [Thematic collection of scientific works Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1971, pp. 350–355. (in Russian).
12. Danilin B. S. *Primenenie nizektemperaturnoi plazmy dlya naneseniya tonkikh plenok* [The use of low-temperature plasma for the deposition of thin films]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1989, 328 p. (in Russian).
13. Krukovich M. G. Raschet evtekticheskikh kontsentratsii i temperatury v dvukh- i mnogokomponentnykh sistemakh [Calculation of eutectic concentrations and temperature in binary and multicomponent systems]. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov* [Metal Science and Heat Treatment], 2005, № 10, pp. 9–17. (in Russian).

Статья поступила в редакцию 14.05.2025 г.

ВЛИЯНИЕ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ ОБЖИГА НА МИКРОСТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ СТРОИТЕЛЬНОЙ КЕРАМИКИ

А. Т. Волочко, Н. А. Хорт,
В. А. Манкевич, К. Б. Подболотов

Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси,
г. Минск, Республики Беларусь

Представлены результаты исследования микроструктуры, фазового состава и цвета строительной керамики, обожженной при температуре 1050 °С в различных газовых средах (воздух, N_2 , CO/CO_2). Показано, что газовая среда оказывает значительное влияние на структуру и фазовый состав керамических изделий. Так, в среде N_2 , CO/CO_2 образуются железосодержащие соединения, понижающие температуру спекания, что требуется учитывать при производстве строительных керамических изделий.

Ключевые слова: керамический кирпич, окислительно-восстановительный обжиг, структура

INFLUENCE OF FIRING GAS ENVIRONMENT ON MICROSTRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF BUILDING CERAMICS

A. T. Valochka, N. A. Khort,
V. A. Mankevich, K. B. Podbolotov

Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Republic of Belarus

The results of the study of microstructure, phase composition and color of building ceramics fired at 1050 °C in different gas environments (air, N_2 , CO/CO_2) are presented. It is shown that the gas environment has a significant effect on the structure and phase composition of ceramics. Thus, in the environment of N_2 , CO/CO_2 iron compounds are formed, which reduce the sintering temperature, which is required to be taken into account in the production of building ceramics.

Keywords: ceramic bricks, oxidation-reduction firing, structure

e-mail: man_veronika@mail.ru

ВВЕДЕНИЕ

Керамический строительный кирпич является одним из наиболее распространённых материалов, используемых в строительстве зданий различного назначения. Его свойства зависят от множества производственных процессов, среди которых важное значение имеет процесс обжига.

При нагреве керамической массы на основе глин в них с ростом температуры протекают различные физико-химические процессы. На первом этапе нагревания удаляется адсорбционная влага, далее происходит разложение органических примесей и выделение летучих компонентов. В интервале температур 500–600 °С происходит удаление химически связанной воды из глинистых минералов, а так же выгорание органических примесей. При дальнейшем повышении температуры разлагаются карбонаты, происходит разложение глинистых минералов (каолинит, монтмориллонит, гидрослюда). При достижении максимальной температуры обжига в керамической массе происходят физико-химические реакции с образованием новых соединений, плавление и рекристаллизация этих соединений. Одновременно происходят окислительно-восстановительные процессы, связанные с взаимодействием компонентов сырьевой смеси с газовой средой в печи обжига [1].

До настоящего времени в традиционном производстве строительных керамических изделий обжиг вёлся в газовой среде с избытком кислорода [2, 3]. Это обуславливалось конструкцией печей обжига, простотой горелочного оборудования, а также тем, что в процессе такого обжига достигается полнота сгорания топлива. В основном обжиг керамического кирпича ведётся в туннельных печах, работающих на природном газу. Горение природного газа можно описать по следующему уравнению реакции:



При таком обжиге получаются качественные изделия однородного «кирпичного» цвета. За цвет изделий на основе глин в основном отвечает наличие в их составе Fe_2O_3 и его количество.

Заменой традиционному обжигу в окислительной среде может стать обжиг в восстановительной среде. Такой обжиг позволит получать изделия с различными цветовыми характеристиками. В промышленном производстве восстановительный обжиг реализуется путем сокращения на короткое время подачи воздуха на последних позициях зоны обжига. В результате топливо сгорает не полностью, образуется окись углерода:



При этом CO, взаимодействуя с компонентами обжигаемого полуфабриката, содержащего Fe_2O_3 , вызывает протекание следующих реакций [4]:



Образующиеся при этом оксиды железа в дальнейшем могут взаимодействовать с силикатными фазами, образуя соединения, снижающие температуру спекания и изменяющие цвет изделия.

Обжиг в атмосфере азота представляет собой альтернативный способ термической обработки, исключающий доступ кислорода. Предполагается, что это снижает вероятность образования дефектов поверхности и повышает прочность изделий. Материал приобретает однородность цвета, что улучшает эстетические характеристики.

Целью работы является исследование влияния газовой среды обжига на микроструктуру и фазовый состав керамических изделий.

МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения исследования использовались глины месторождений «Заполье», «Туровское», «Городное». Перед изготовлением экспериментальных образцов было проведено исследование элементного и фазового состава этих глин. Для исследования элементного состава глин осуществляли съемку в характеристическом рентгеновском излучении с использованием микрорентгеноспектрального анализатора «INCA 350» фирмы «Oxford Instruments» (Великобритания). Результаты элементного анализа и пересчёт его на химический состав приведён в табл. 1.

Табл. 1

Состав глин месторождения «Заполье», «Туровское», «Городное»

Наименование месторождения глин	Содержание, мас. %									
	Al	Si	Na	Mg	K	Ca	Ti	Fe	C	O
«Заполье»	6,03	27,55	0,08	1,12	3,19	3,86	0,39	3,86	8,02	45,9
«Туровское»	9,21	27,86	0,09	0,44	0,94	0,76	0,49	2,96	10,53	46,53
«Городное»	7,25	23,26	0,08	0,03	3,96	0,43	0,87	7,51	6,07	50,67
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃		
«Заполье»	11,38	58,6	0,11	1,87	3,34	5,4	0,81	5,5		
«Туровское»	17,38	59,3	0,12	0,73	1,13	1,06	1,02	4,2		
«Городное»	13,68	49,5	0,11	0,05	4,77	0,6	1,81	10,7		

Для определения кристаллических фаз присутствующих в глинистых материалах использовался рентгеновский дифрактометр GNR Explorer. Дифрактограммы глин представлены на рис. 1.

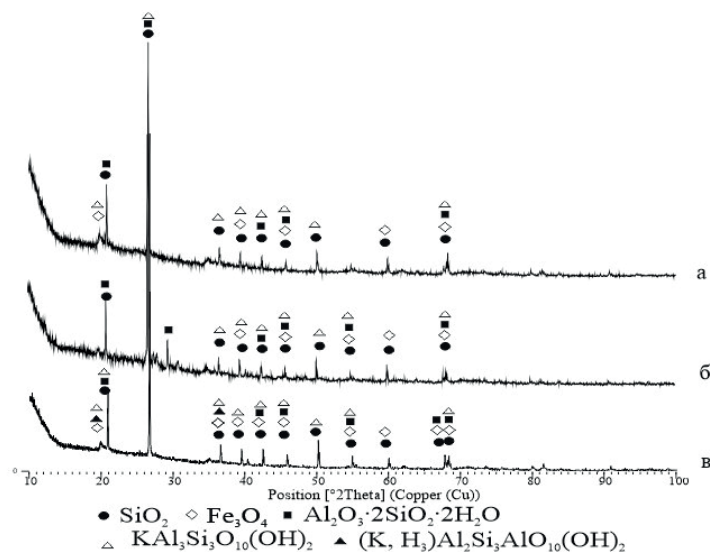


Рис. 1. Дифрактограммы глин месторождения:
а – «Городное»; б – «Заполье»; в – «Туровское»

Глина месторождения «Городное» представляет собой породу от желтовато-серого серого до чёрного цвета, от песчаных до жирных разностей, плотную до очень плотной. Основными минералами глины (рис. 1а) являются каолинит, гидрослюда, свободный кварц и оксид железа (III).

Глина месторождения «Заполье». Глина представляет собой породу светло-коричневого цвета, структура крупнодисперсная, текстура беспорядочная (комковатая); легко поддаётся дроблению, хорошо размокает в воде, бурно вскипает, обработанная 10%-ным раствором HCl. Карьерная влажность сырья 20,5–25,5 %, по числу пластичности глина относится к группе умеренно пластичного сырья (число пластичности 7,9). Глина относится к полиминеральному сырью и состоит из каолинита, гидрослюда, свободного кварца, оксида железа (III) (рис. 1б).

Глина месторождения «Туровское». Глина представляет собой породу от серого до чёрного цвета, от песчаных до жирных разностей, плотную до очень плотной. Согласно дифрактограмме (рис. 1в) основными минералами глины являются каолинит, гидрослюда, свободный кварц и оксид железа (III).

Образцы для проведения исследований изготавливались из глин методом пластического формования. Пластическую массу получали путем смешивания глин с водой до достижения влажности 17–19 % с последующим вылёживанием не менее 24 ч. Формование осуществлялось методом ручной набивки пластической массы в металлические формы в виде кирпичей размером 65×30×15 мм и цилиндров диаметром 30 мм и высотой 30–40 мм. После формования была проведена сушка изделий в естественных условиях в течение не менее 24 ч с последующей сушкой в сушильном шкафу при температуре $(100 \pm 10) ^\circ\text{C}$.

После сушки образцы подвергались термической обработке в электропечи при температуре 1050 °C на воздухе, в атмосфере азота и в атмосфере CO/CO₂ с выдержкой при максимальной температуре 1 ч.

Для исследования микроструктуры образцов использовался оптический микроскоп МИ - 1 фирмы «Planar» (Беларусь) с цифровой видеокамерой, а также сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения «Mira» фирмы «Tescan» (Чехия).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

При обжиге в муфельной печи на воздухе образцы из глины месторождения «Заполье» имели красно-кремово-оранжевый цвет, образцы из глины месторождения «Туровское» – кремово-оранжевый, образцы из глины месторождения «Городное» – светло-розово-кремового. На рис. 2 представлены микрофотографии поверхности образцов при увеличении ×200.

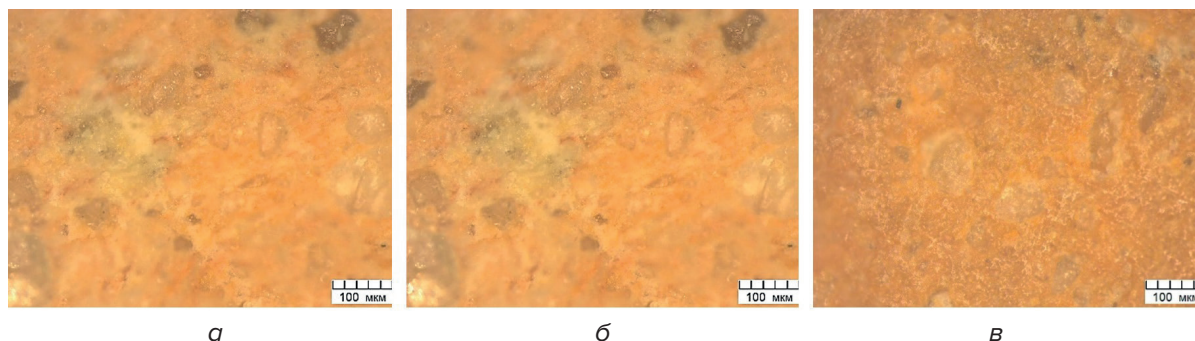


Рис. 2. Морфология поверхности образцов, обожженных на воздухе:
а – глина месторождения «Заполье»; б – глина месторождения «Туровское»;
в – глина месторождения «Городное»

Исследования показали, что микроструктура образцов – однородная, основная масса представляет собой мелкозернистую фазу, формирующую матрицу изделия. Наблюдаются минеральные включения, представляющие собой более крупные частицы, возможно, кварца, полевого шпата или других компонентов сырья. Явных пор или пу-

стот на данном увеличении не наблюдается. Границы между фазами размыты, большинство включений равномерно распределено по всей площади.

При обжиге в атмосфере азота образцы из глины месторождения «Заполье» имели цвет беж, образцы из глины месторождения «Туrowsкое» – светло-серый цвет, образцы из глины месторождения «Городное» – тёмно-серый. На рис. 3 представлены микрофотографии поверхности образцов при увеличении $\times 200$.

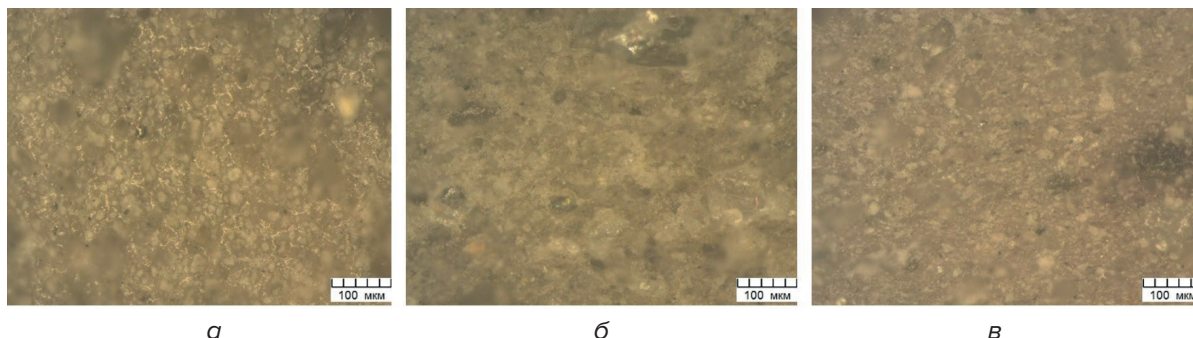


Рис. 3. Морфология поверхности образцов, обожженных в атмосфере N_2 :
а – глина месторождения «Заполье»; *б* – глина месторождения «Туrowsкое»;
в – глина месторождения «Городное»

Микроструктура образцов – преимущественно мелкозернистая, с распределением частиц разного размера. Можно различить отдельные минеральные включения, распределённые в керамической массе. В сравнении с образцами, обожженными на воздухе, наблюдается увеличение количества пор. В образце из глины месторождения «Заполье» (рис. 3*а*) наблюдается наличие стеклофазы.

При обжиге в атмосфере CO/CO_2 образцы из глины месторождения «Заполье» имели черный цвет, образцы из глины месторождения «Туrowsкое» – беж, образцы из глины месторождения «Городное» – темно-серый. На рис. 4 представлены микрофотографии поверхности образцов при увеличении $\times 200$.

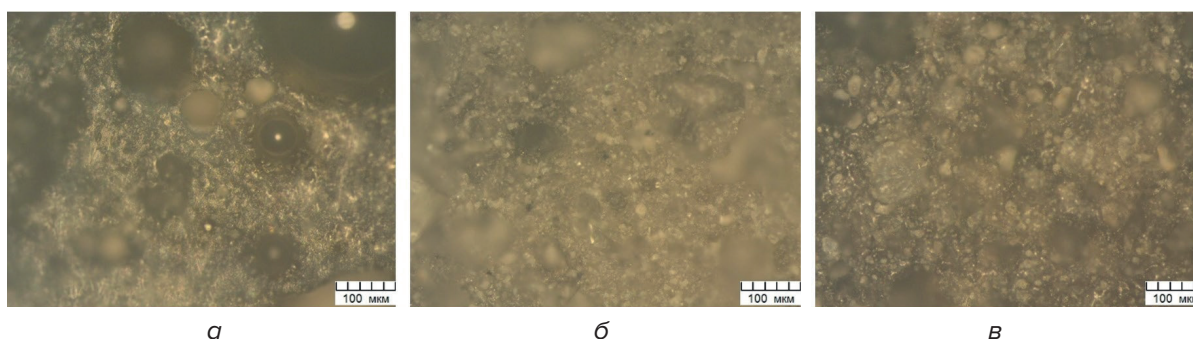


Рис. 4. Морфология поверхности образцов, обожженных в атмосфере CO/CO_2 :
а – глина месторождения «Заполье»; *б* – глина месторождения «Туrowsкое»;
в – глина месторождения «Городное»

Основная масса (рис. 4*а*) представляет собой однородную керамическую массу. Отдельные минеральные включения не обнаружены, образец остеклован. Наблюдается большое количество округлых пор размером от 25 до 200 мкм. В образцах (рис. 4*б* и *в*) наблюдается относительно равномерное распределение зерен по поверхности, видны более крупные и светлые зерна, имеются щелевидные поры размером 50–100 мкм.

На рис. 5 представлены дифрактограммы строительной керамики из глины месторождения «Заполье», обожженной в различных газовых средах.

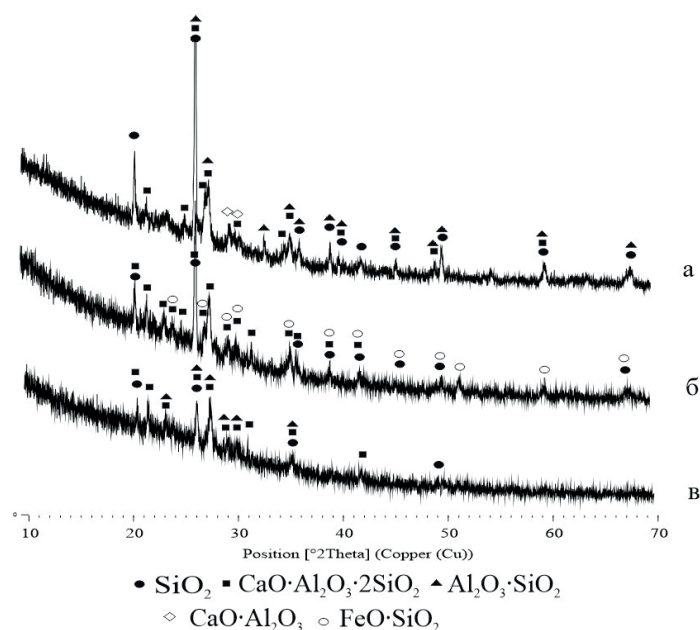


Рис. 5. Дифрактограмма глины месторождения «Заполье»:

а – обжиг на воздухе; б – обжиг в атмосфере N_2 ; в – обжиг в атмосфере CO/CO_2

Дифрактограмма демонстрирует ярко выраженные дифракционные максимумы, соответствующие кристаллическим фазам кварца (SiO_2), алюмосиликата кальция ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), алюмосиликата ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). При обжиге в атмосфере азота наблюдалось образование железосодержащей фазы в виде ферросилита (FeSiO_3). При обжиге в среде CO/CO_2 соединений железа не обнаружено. Можно предположить, что в этом случае протекала реакция восстановления оксида железа (III) до оксида железа (II), который прореагировал с SiO_2 и полностью расплавился, образуя при охлаждении стеклофазу.

Дифрактограмма образцов строительной керамики из глины месторождения «Туrowsкое», обожженной в различных газовых средах, представлена на рис. 6.

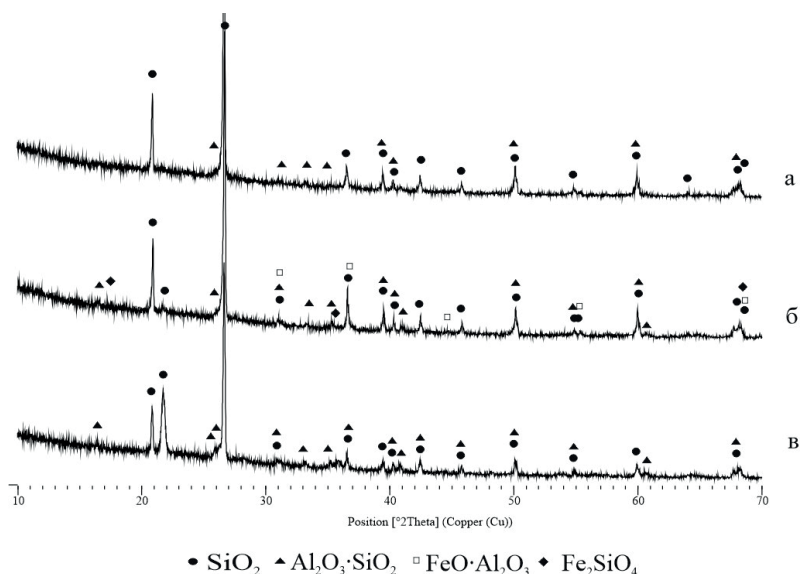
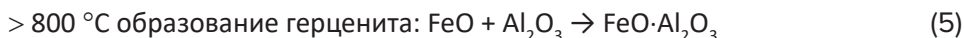


Рис. 6 Дифрактограмма глины месторождения «Туrowsкое»:

а – обжиг на воздухе; б – обжиг в атмосфере N_2 ; в – обжиг в атмосфере CO/CO_2

Обнаружены такие фазы как кварц (SiO_2), алюмосиликат ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). При обжиге в условиях N_2 , CO/CO_2 выявлены такие фазы, как герцинит ($\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) и фаялит ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$), образование которых проходило по реакции:



$> 950 \text{ }^\circ\text{C}$ химическое взаимодействие SiO_2 с оксидами FeO и Fe_2O_3 :



Дифрактограмма образцов строительной керамики из глины месторождения «Городное», обожженной в различных газовых средах, представлена на рис. 7.

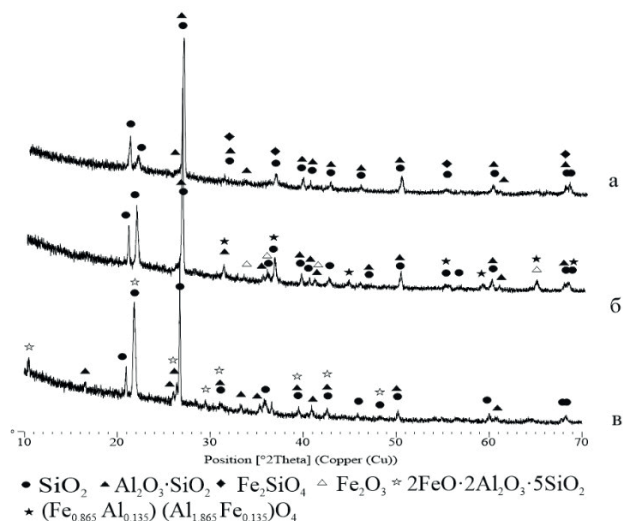


Рис. 7 Дифрактограмма глины месторождения «Городное»:

а – обжиг на воздухе; б – обжиг в атмосфере N_2 ; в – обжиг в атмосфере CO/CO_2

Основными кристаллическими фазами являются кварц (SiO_2), алюмосиликат ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). При обжиге в среде N_2 , CO/CO_2 наблюдается наличие феррокордиеритовой фазы, предположительно образованной по реакции:



Дополнительными кристаллическими фазами при этом являются герцинит, фаялит, остаточный кристаллический кварц, феррит-алюминат.

Для анализа морфологии поверхности сколов строительной керамики проводилось исследование с использованием сканирующего электронного микроскопа. На рис. 8 представлена морфология поверхности сколов керамики из глины месторождения «Заполье», обожженной в различных газовых средах.

Все три микрофотографии демонстрируют пористую структуру, но характер пор отличается. Первая микрофотография (рис. 8а) характеризуется мелкими порами. Включения и фрагменты материала представляют собой керамические зерна, которые имеют вид небольших выступов. Вторая (рис. 8б) – крупными порами, хаотично расположенными по поверхности. Эти поры имеют более четкие контуры, и их размеры варьируются от 5 до 50 мкм. Третья (рис. 8в) – симметричными и округлыми порами. Первая структура имеет губчатую текстуру, образованную глинистыми минералами, вторая – грубую угловатую текстуру с более выраженными полостями, при этом отдельные зёрна не наблюдаются, произошло их спекание в однородную массу. Третья структура выглядит более цельно и «монолитно» видимо при обжиге образовалось большое количество расплава, имеет симметричные округлые поры.

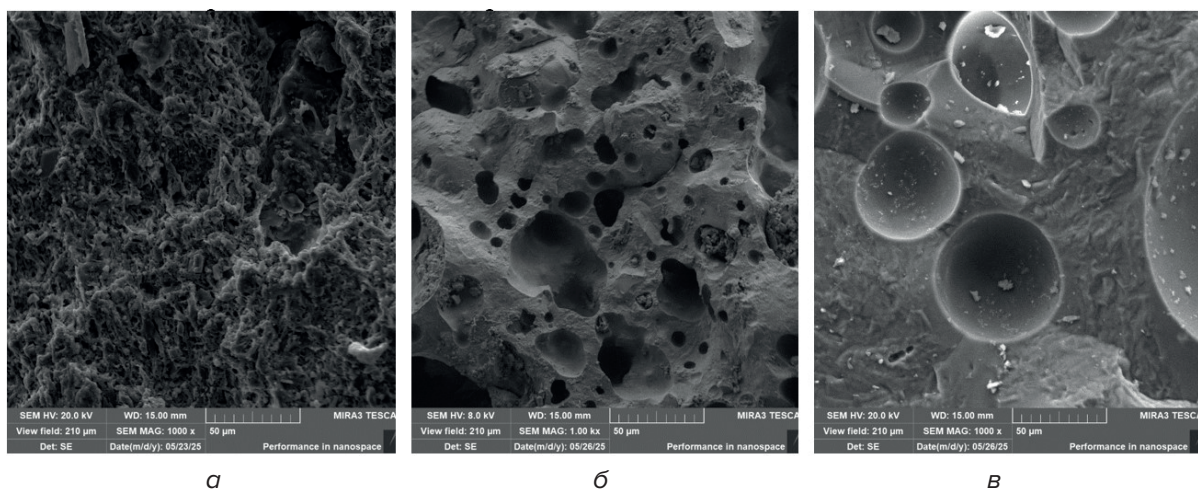


Рис. 8. Морфология поверхности сколов образцов из глины месторождения «Заполье», обожженных:
а – на воздухе; *б* – в атмосфере N_2 ; *в* – в атмосфере CO/CO_2

На рис. 9 представлена морфология поверхности сколов керамики из глины месторождения «Туровское», обожженной в различных газовых средах.

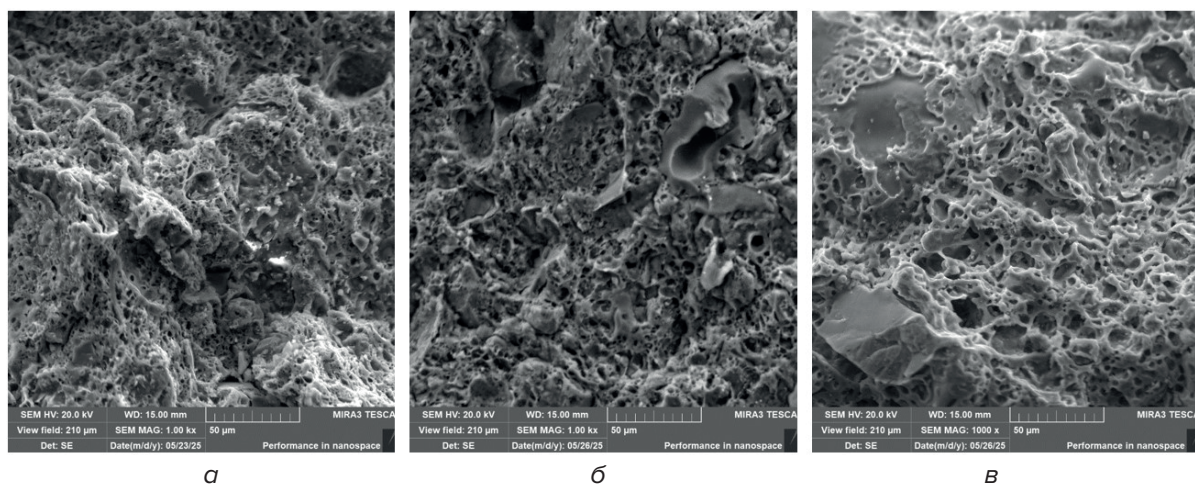


Рис. 9. Морфология поверхности сколов образцов из глины месторождения «Туровское», обожженных:
а – на воздухе; *б* – в атмосфере N_2 ; *в* – в атмосфере CO/CO_2

Морфология поверхности скола образца, обожженного на воздухе (рис. 9*а*) – очень пористая. Стенки между пора́ми тонкие, что придаёт виду «рыхлость». Преобладают микропоры, видно множество пор размером $\sim 1\text{--}10$ мкм. Замечается слабая выраженность крупных зерен, структура кажется более однородной. Микроструктура образца, обожженного в среде N_2 (рис. 9*б*), отличается наличием как крупных, так и мелких пор. Некоторые поры имеют чётко очерченные края, структура более неоднородна, заметны зоны образования расплавленных фаз. Поры крупнее по сравнению с образцом, обожженным на воздухе (встречаются поры $\sim 10\text{--}20$ мкм), есть крупные пустоты, видны межзерновые пространства. Наблюдается разница в текстуре между различными областями. Поверхность образца, обожженного в среде CO/CO_2 (рис. 9*в*) – наиболее плотная из всех трёх изображений. Имеется меньшее количество пор, между пора́ми явно выражены плотные участки с гладкой поверхностью. Видны «волокнистые» образования.

На рис. 10 представлена морфология поверхности сколов керамики из глины месторождения «Городное», обожженной в различных газовых средах.

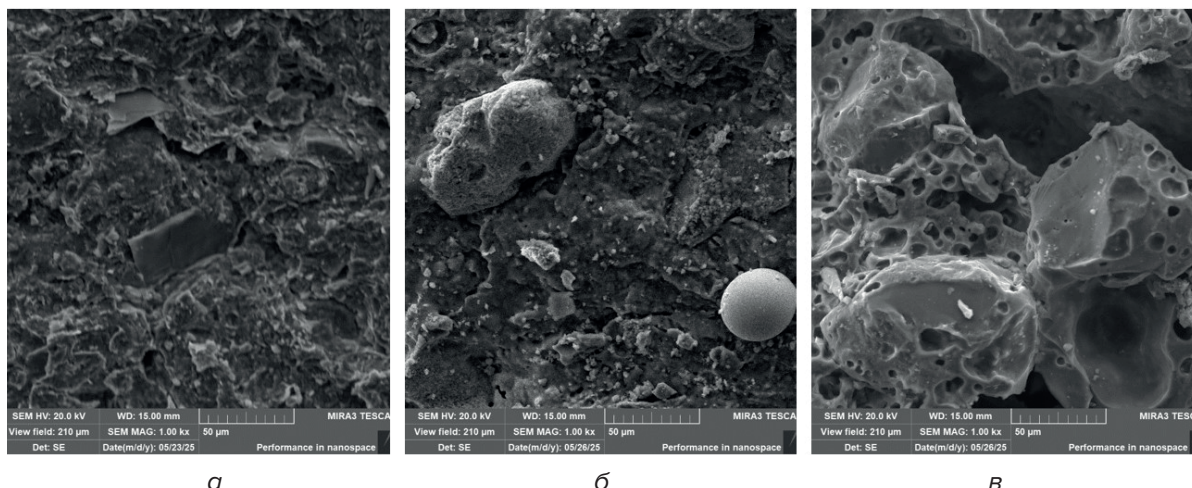


Рис. 10. Морфология поверхности сколов образцов из глины месторождения «Городное», обожженных:
а – на воздухе; *б* – в атмосфере N_2 ; *в* – в атмосфере CO/CO_2

Морфология поверхности скола образца, обожженного на воздухе (рис. 10*а*), плотная, с относительно небольшим количеством пор и трещин. Видны отдельные зерна, вкрапленные в керамическую матрицу. Поверхность неоднородная. В структуре образца, обожженного в атмосфере N_2 (рис. 10*б*) наблюдаются выраженные округлые включения, некоторые элементы выглядят зернистыми. Поры более разнообразны по форме и размеру. Наиболее пористая микроструктура среди трех образцов наблюдается в образце, обожженном в среде CO/CO_2 (рис. 10*в*). Хорошо видны крупные округлые поры, многие частично или полностью открыты. Между порами – волокнистые образования.

Таким образом, изменение атмосферы обжига оказывает значительное влияние на структуру получаемых изделий. При обжиге в окислительной атмосфере структура образцов представлена зернами глинистых минералов, соединенных между собой и формирующих мелкопористую структуру, в то время как восстановительная и нейтральная среда способствует спеканию глинистых частиц с формированием однородной плотной структуры со средними и крупными порами. Это связано с образованием легкоплавких соединений, в первую очередь железосодержащих.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование морфологии поверхности строительной керамики, изготовленной из глин различных месторождений, продемонстрировало значительные различия в зависимости от условий обжига и вида глин. При обжиге в разных газовых средах (воздух, N_2 и CO/CO_2), проявляются особенности, которые влияют на пористость, структуру и фазовый состав материала. Рентгенофазовый анализ подтвердил наличие основных кристаллических фаз, таких как кварц и алюмосиликаты, а также выявил фазовые изменения в зависимости от газовой среды. В образцах, обожженных в среде N_2 , CO/CO_2 протекают реакции с образованием таких фаз, как герцинит, фаялит и феррокордиерит. Сканирующая электронная микроскопия показала, что структура керамики значительно изменяется в зависимости от условий обжига.

Работа проводилась в рамках проекта БРФФИ T25МП-004.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гузман, И. Я. Химическая технология керамики : учеб. пособие / И. Я. Гузман. – М. : Стройматериалы, 2003. – 493 с.
2. Волочко, А. Т. Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы / А. Т. Волочко, К. Б. Подболотов, Е. М. Дятлова. – Минск : Беларуская навука, 2013. – 385 с.
3. Балкевич, В. Л. Техническая керамика : учеб. пособие / В. Л. Балкевич. – М. : Стройиздат, 1984. – 256 с.
4. Пищ И. В. Технология строительной керамики : учеб.-метод. пособие / И. В. Пищ. – Минск : БГТУ, 2015. – 136 с.

REFERENCES

1. Guzman I. Ya. *Khimicheskaya tekhnologiya keramiki* [Chemical technology of ceramics]. Moscow, Stroymaterialy Publ., 2003, 493 p. (in Russian).
2. Volochko A. T., Podbolotov K. B., Dyatlova E. M. *Ogneupornye i tugoplavkie keramicheskie materialy* [Refractory and heat-resistant ceramic materials]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2013, 385 p. (in Russian).
3. Balkevich V. L. *Tekhnicheskaya keramika* [Technical ceramics]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1984, 256 p. (in Russian).
4. Pishch I. V. *Tekhnologiya stroitelnoi keramiki* [Technology of construction ceramics]. Minsk, Belarusian State Technological University Publ., 2015, 136 p. (in Russian).

Статья поступила в редакцию 12.05.2025 г.

РАЗРАБОТКА КОРУНДОМУЛЛИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОЗАЩИТНЫХ ОГНЕУПОРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

С. В. Гусаров, Н. А. Хорт,
Е. А. Азаркова, К. Б. Подболотов

Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси,
г. Минск, Республика Беларусь

В работе показана возможность изготовления термостойких огнеупорных корундомуллитовых изделий методом вибролитья. Установлены зависимости прочности и плотности материала от соотношения и вида связующих компонентов, а также фракционного состава заполнителя. Показано, что для получения термостойких огнеупорных корундомуллитовых изделий наиболее эффективно использовать корундовый заполнитель со следующим соотношением фракций: 60–80 % крупной (0,5 мм), 10–30 % средней (0,05 мм) и 10 % мелкой (5 мкм), и связующего в виде каолиновой глины в количестве 10–15 %. Данные материалы, обожженные при температуре 1600 °С, имеют кажущуюся плотность 2800–2900 кг/м³, открытую пористость 21–22 %, предел прочности при сжатии 150–160 МПа, водопоглощение 7,7 %, усадку 0,5–1 %. Термостойкость корундомуллитовых материалов составила более 30 теплосмен (1000 °С – вода) с остаточной прочностью 75–80 %.

На основании проведенных исследований была разработана технология изготовления термостойких огнеупорных корундомуллитовых изделий.

Ключевые слова: огнеупорные материалы, корунд, муллит, метод вибролитья, прочность, плотность, термостойкость

DEVELOPMENT OF CORUNDUM-MULLITE MATERIALS AND PRODUCTION TECHNOLOGY FOR HEAT-RESISTANT REFRACTORY CERAMIC PRODUCTS

S. V. Husarau, N. A. Khort,
E. A. Azarkova, K. B. Podbolotov

Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Republic of Belarus

The study demonstrates the possibility of manufacturing thermal stress resistance refractory corundum-mullite products using vibro-casting method. The dependencies of materi-

al strength and density on the ratio and type of binding components, as well as the fractional composition of the filler, were established. It was shown that to produce heat-resistant refractory corundum-mullite products, the most effective approach is to use a corundum filler with the following composition: 60–80 % coarse (0,5 mm), 10–30 % medium (0,05 mm) and 10 % fine (5 μ m) particles, along with a binding agent in the form of clay in an amount of 10–15 %. These materials, annealed at a temperature of 1600 °C, exhibit an apparent density of 2800–2900 kg/m³, open porosity of 21–22 %, compressive strength of 150–160 MPa, water absorption of 7,7 % and shrinkage of 0,5–1 %. The heat-resistant corundum-mullite materials totalled more than 30 thermal cycles (1000 °C – water) while retaining 75–80 % of their original strength.

Based on the conducted research a technology for manufacturing heat-resistant refractory corundum-mullite products was developed.

Keywords: refractory materials, corundum, mullite, vibro-casting method, strength, density, thermal stress resistance

e-mail: husarausv@mail.ru

ВВЕДЕНИЕ

В энергетических установках, высокотемпературных промышленных агрегатах и системах теплозащиты применяются огнеупорные термостойкие изделия. Для обеспечения надёжной работы высокотемпературных установок такие изделия должны обладать высокой механической прочностью, термической стойкостью и стабильностью размеров в период эксплуатации. Оптимальным сочетанием этих характеристик обладают корундомуллитовые керамические материалы, которые, в основном, получают при использовании в качестве материала-основы корундового заполнителя и различных связующих компонентов, таких как каолиновая или огнеупорная глина, высокоглинозёмистый цемент, фосфаты алюминия и т. д. [1–3].

Свойства конечных изделий во многом зависят от типов и видов применяемых материалов. Для получения изделий с наилучшими характеристиками, из сырьевых компонентов различного гранулометрического состава, требуется правильный подбор фракционного состава смеси. Использование крупной фракции заполнителя способствует улучшению термостойкости изделия, однако использование слишком большого количества крупной фракции не позволяет получить плотную упаковку частиц заполнителя, структура такого материала содержит большое количество дефектов со слабой связью между отдельными компонентами. Низкое содержание крупной фракции заполнителя приводит к увеличению расхода связующего, что снижает термостойкость и повышает огневую усадку изделия. [2, 3].

Известно множество теоретических методик, позволяющих рассчитать гранулометрический состав смеси для получения более плотной структуры керамических изделий. Оптимальное соотношение исходя из теории плотной упаковки частиц: крупной и мелкой фракций 70:30 в двухфракционной смеси; крупной, средней и мелкой фракций 60:30:10 в трехфракционной смеси [4]. Однако на практике для более плотной упаковки частиц это соотношение фракций может быть иным, ввиду того что частицы заполнителя, связующего и введенных добавок не имеют ту идеальную форму и размеры, по которой проводятся расчеты (округлая, игольчатая и т. д.).

Одним из основных этапов получения керамических изделий является формование. В технологии керамики используют различные способы формования изделий. Выбор способа формования зависит от типа и вида сырьевых материалов, а также от размера и геометрической формы будущего изделия.

Для формования изделий сложной геометрической формы перспективным методом является метод вибролитья. Данный метод позволяет избежать дополнительных технологических затрат на изготовление пресс-форм, а также обеспечивает простоту и доступность изготовления штучных изделий. При этом уплотнение смеси производится без разрушения и деформирования частиц, имеющих различный размер, что имеет существенное значение для сохранения термостойких свойств изделия.

Целью данной работы является разработка корундомуллитовых материалов и технологии получения термозащитных керамических изделий, которые могут быть использованы в качестве замены импортной продукции.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для получения корундомуллитовых термостойких огнеупорных материалов использовали следующие компоненты: корунд белый марки 25А: крупной – 0,5 мм, средней – 0,05 мм и мелкой – 5 мкм фракций, огнеупорная глина марки ПГБ, каолиновая глина ТУ 5745-001-51125281-11, белый портландцемент Adana CEM I 52,5R M600. Корунд применялся в качестве заполнителя и в основном определял свойства материала, а портландцемент, каолиновая и огнеупорная глины использовались в качестве связующих компонентов.

Сырьевую смесь для проведения исследований готовили смешиванием исходных компонентов в сухом виде с последующим увлажнением до придания ей тиксотропных свойств. Образцы формовались в виде цилиндров высотой и диаметром 40 мм в пластмассовых формах методом вибролитья. Спекание проводилось на воздухе при температуре 1600 °С со скоростью подъема температуры 3 °С/мин и выдержкой при максимальной температуре 2 ч после предварительной сушки при температуре 110 °С.

Структуру и элементный состав полученных материалов исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения (СЭМ) TESCAN MIRA 3 с рентгеноспектральным микроанализатором EDX X-Max, рентгенофазовый анализ проводили с применением дифрактометра GNR Explorer.

Кажущуюся плотность, водопоглощение и открытую пористость определяли методом насыщения жидкостью (водой) и гидростатическим взвешиванием испытуемых образцов в соответствии с ГОСТ 2409.

Прочность образцов на сжатие определяли согласно ГОСТ 4071.1. Метод заключается в определении разрушающей нагрузки. Испытания проводились на специально изготовленных образцах в виде цилиндров при их статическом нагружении до разрушения. Прочность образцов при сжатии, МПа вычислялась по формуле:

$$R = F / S, \quad (1)$$

где F – разрушающая нагрузка, МН; S – рабочая площадь сечения образца, м².

Усадку образцов при сушке и обжиге определяли в соответствии с ГОСТ 5402.

Термическую стойкость (термостойкость) огнеупорного материала проводили методом определения количества теплосмен (нагревов и резких охлаждений), которые могут выдержать экспериментальные образцы изделий до определенной степени его разрушения (до появления трещины более 30 мм). Образцы помещались в лабораторную печь типа СНОЛ предварительно разогретую до 1000 °С, и выдерживались при этой температуре 20 мин. Время отсчитывалось с момента, когда в печи устанавливалась заданная температура. По истечении времени образцы вынимались из печи и погружались в ванну с проточной водой (5–20 °С) на глубину более 50 мм. Охлаждение образцов осуществлялось 3 мин, затем их вынимали из воды и выдерживали на воздухе при комнатной температуре 10–15 мин. Далее циклы нагрева и охлаждения повторяли до 30 теплосмен после чего определялась остаточная прочность материала как процентное отношение прочности при сжатии после к исходной прочности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Для исследований влияния фракционного состава смеси на физико-механические характеристики материала был выбран трёхфракционный состав заполнителя, с различным соотношением крупной средней и мелкой фракции (табл. 1). В качестве связующего использовался портландцемент (10 % сверх 100 % от массы сухой смеси).

Табл. 1

Экспериментальные составы

№ состава	Заполнитель различных фракций, %			Связующее, %
	крупная 0,5 мм	средняя 0,05 мм	мелкая 5 мкм	
1	100	—	—	10
2	90	—	10	10
3	80	10	10	10
4	70	20	10	10
5	60	30	10	10
6	50	40	10	10

При подборе оптимального фракционного состава особое внимание акцентировалось на показателях плотности и прочности полученного материала (рис. 1), так как при более плотной упаковке частиц эти характеристики должны быть наивысшими.

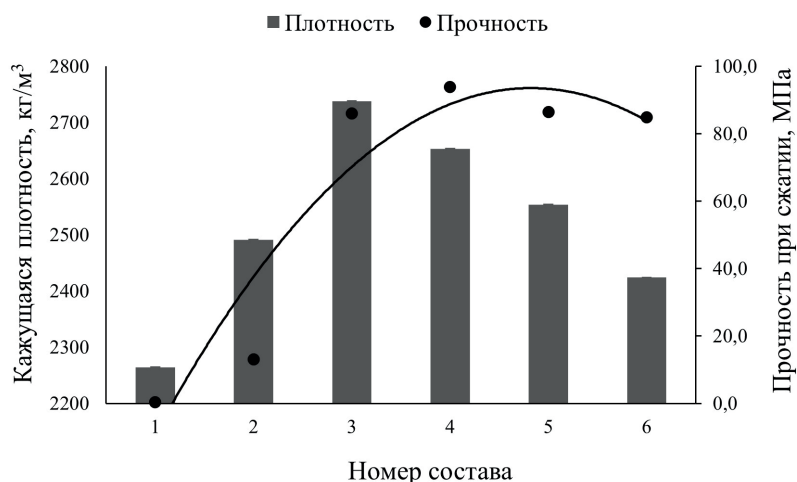


Рис. 1. Зависимость кажущейся плотности и прочности при сжатии материала от фракционного состава заполнителя

Анализ полученных экспериментальных данных свидетельствует о том, что наиболее плотная упаковка частиц у составов № 3–5, показавших наилучшие физико-механические характеристики материала (кажущаяся плотность 2600–2700 кг/м³, прочность при сжатии 83–93 МПа), изготовленных со следующим соотношением фракций: крупной 60–80 %, средней 10–30 % и мелкой 10 %.

Дальнейшее увеличение или уменьшение в составе смеси крупной и средней фракции приводит к снижению прочности и плотности материала, что, возможно, происходит в результате слабой связи между отдельными кристаллами и появлению в структуре материала большого количества дефектов (образцы составов № 1,2 и № 6).

Следует отметить, что большое количество крупной и средней фракции при недостаточном количестве мелкой не позволяет получить плотную структуру ввиду незаполнения межчастичных промежутков и, соответственно, образования крупных пор. Увеличение содержания мелкой фракции требует введения большего количества воды для придания текучести, это в конечном итоге приводит к формированию большого количества мелких пор в изделии после сушки. При обжиге в результате массопереноса, при больших значениях пористости, происходит коалесценция мелких пор в более крупные, что снижает плотность и прочность изделий.

Для исследований влияния связующих компонентов на физико-механические и термомеханические характеристики корундомуллитового материала в качестве базового был выбран трёхфракционный состав заполнителя, с соотношением 70:20:10 крупной (0,5 мм), средней (0,05 мм) и мелкой (5 мкм) фракций соответственно (состав № 4). В качестве связующего были рассмотрены следующие компоненты: глина каолиновая, глина огнеупорная и портландцемент (табл. 2).

Табл.2

Экспериментальные составы

№ состава	Заполнитель, % корунд: 70 % (0,5 мм), 20 % (0,05 мм), 10 % (5 мкм)	Связующее, %		
		глина каолиновая	глина огнеупорная	портландцемент
7	100	5	—	—
8	100	10	—	—
9	100	15	—	—
10	100	20	—	—
11	100	—	5	—
12	100	—	10	—
13	100	—	15	—
14	100	—	20	—
15	100	—	—	5
16	100	—	—	10
17	100	—	—	15
18	100	—	—	20

В результате исследований была установлена зависимость физико-механических характеристик полученных материалов от соотношения и вида связующих компонентов в составе смеси (рис. 2).

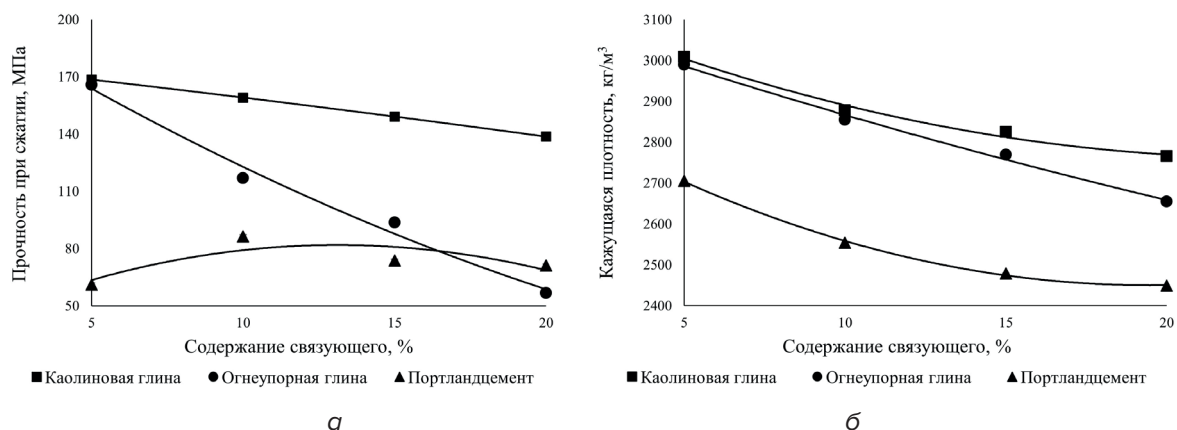


Рис. 2. Зависимость физико-механических характеристик материала от вида и содержания связующих компонентов:
а – кажущаяся плотность; б – прочность при сжатии

Так, при увеличении в составе смеси связующего в виде каолиновой или огнеупорной глины от 5 до 20 % прочность и плотность материала снижается. Согласно рентгенограмме образца, изготовленного из состава № 10, весь свободный SiO_2 находящийся в каолиновой глине полностью связан в муллите $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (рис. 3). С увеличением в составе содержания глинистого связующего увеличивается количество муллита, что приводит к его неравномерному распределению в структуре материала и нарушению непрерывности матрицы из корундовых зёрен, а также увеличению расстояния между частицами корунда. Эти факторы способствуют распространению трещин при разрушении по пути межчастичных контактов с отсутствием торможения на границах зерен.

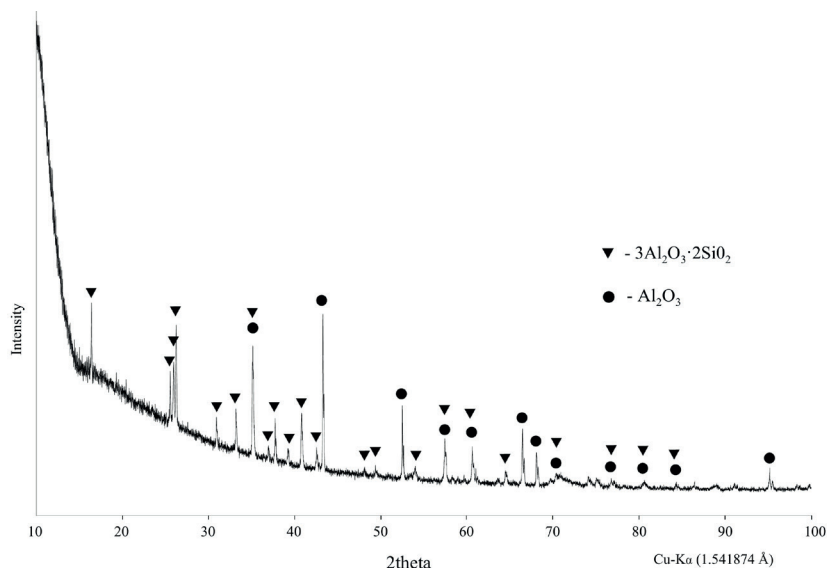


Рис. 3. Рентгенограмма образца состава № 10

При использовании в качестве связующего компонента портландцемента наблюдается сложная зависимость прочности материала от его количества. Так, при увеличении содержания портландцемента до 10 % прочность материала возрастает. Вероятно, это связано с образованием жидкой фазы, которая способствует спеканию материала, частично растворяет зёрна корунда и соединяет их в каркас. При дальнейшем увеличении содержания цемента до 15–20 % увеличивается количество жидкой фазы, что

приводит к тому, что она заполняет промежутки между зёрнами корунда и тем самым, аналогично вышеописанному, при разрушении трещина идет по пути с минимальной энергией на трещинообразование – стеклофазе в межзеренном пространстве. Также жидкая фаза закрывает внутри материала поры, что препятствует выходу газов из изделия и при обжиге способствует проявлению эффекта пережога материала.

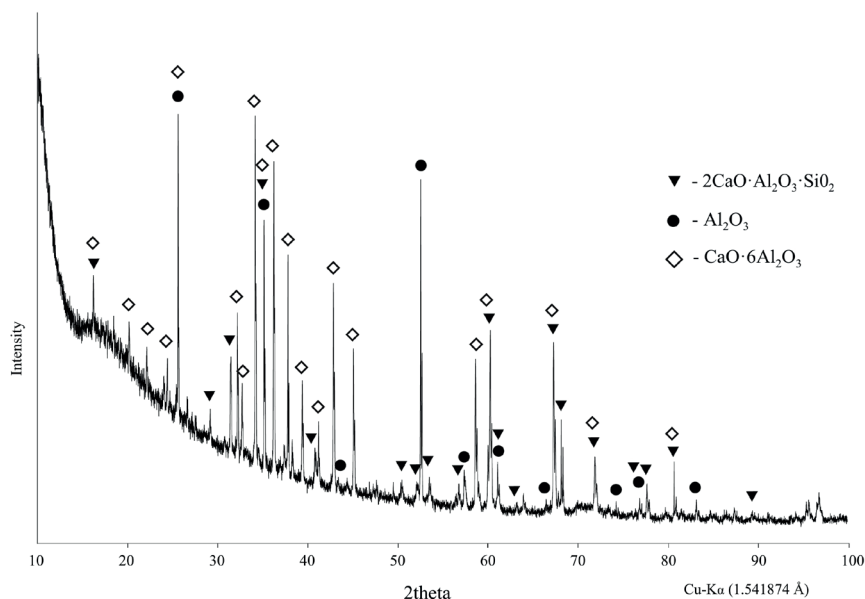


Рис. 4. Рентгеннограмма материала состава № 16

Для исследований влияния содержания связующего компонента на термомеханические характеристики материала были выбраны составы № 7–10, которые имеют наилучшие физико-механические характеристики.

Все образцы этих составов выдержали испытание на термостойкость в количестве 30 теплосмен (1000 °С – вода) и далее на них была определена остаточная прочность при сжатии.

Зависимость остаточной прочности материала от содержания каолиновой глины представлена на рис. 5.

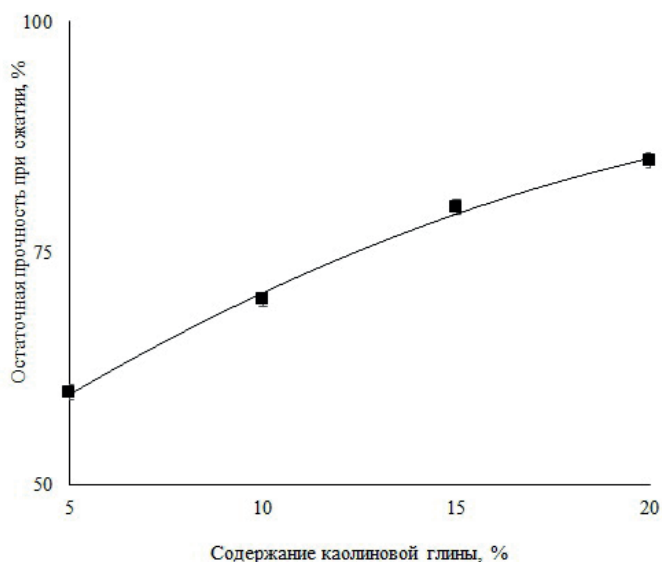


Рис. 5. Зависимость остаточной прочности материала от содержания каолиновой глины

Установлено, что при увеличении содержания каолиновой глины с 5 до 20 % остаточная прочность возрастает с 60 до 85 %. Это связано с увеличением в составе материала содержания муллита, который является термостойким соединением с игольчатой структурой.

Структура получаемых корундомуллитовых материалов на примере состава № 8 приведена на рис. 6 и представляет собой зерна корунда угловато-оскольчатой формы сцементированные алюмосиликатным связующим, а именно муллитом, образовавшимся в результате спекания связующей массы и мелкого заполнителя.

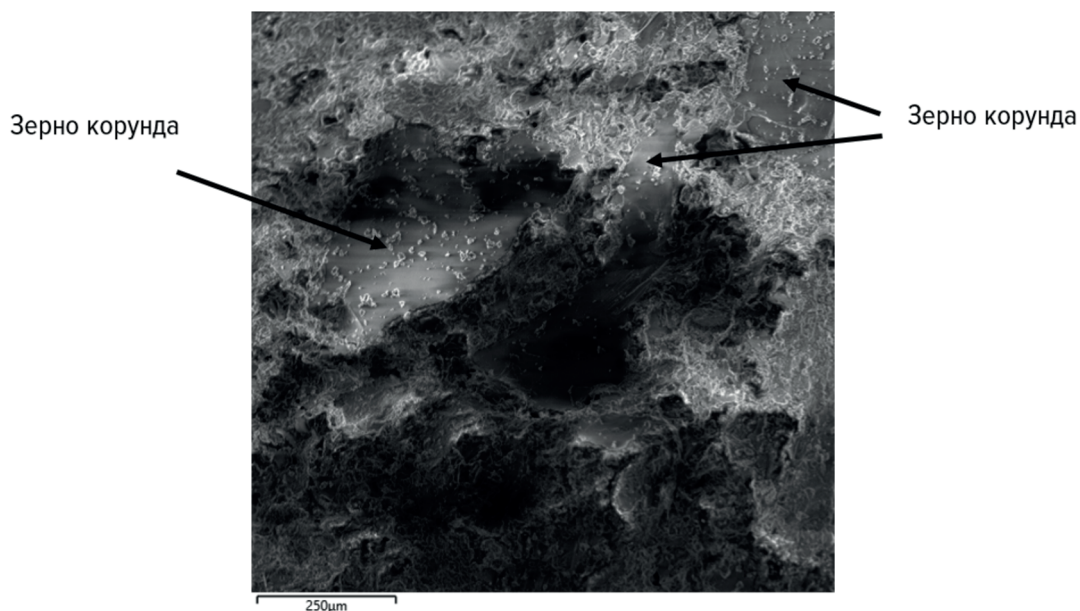


Рис. 6. Микроструктура корундомуллитового материала (состав № 8)

Таким образом, в качестве основы для производства корундомуллитовых материалов можно рекомендовать составы с использованием корундового заполнителя и связующего в виде каолиновой глины в количестве 10–15 % сверх 100 % от массы сухой смеси. Для более плотной упаковки частиц целесообразно использовать корундовый заполнитель со следующим соотношением фракций: 60–80 % крупной, 10–30 % средней и 10 % мелкой.

На основании проведенных исследований была разработана технология изготовления термостойких огнеупорных корундомуллитовых изделий, включающая следующие технологические операции (рис. 7):

- подготовка исходных компонентов: помол компонентов до нужной фракции;
- дозирование компонентов;
- смешивание компонентов;
- приготовление формовочной смеси;
- разработка и изготовление модели и технологической оснастки;
- формование изделия;
- сушка;
- обжиг.

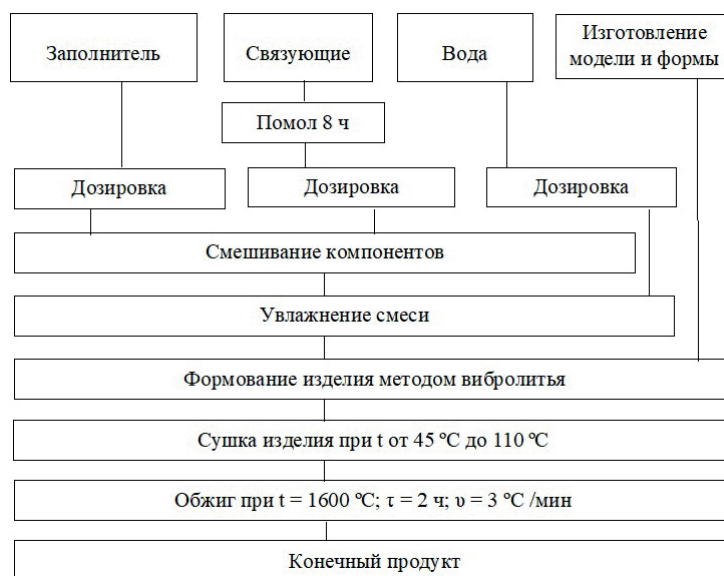


Рис. 7. Технология получения керамического изделия

На начальном этапе производится подготовка связующего компонента (каолиновая глина) путем измельчения его в шаровой мельнице с керамическими шарами, длительность помола составляет не менее 8 ч.

Формовочная смесь готовится путем смешивания всех компонентов после их весовой дозировки и увлажнения полученной однородной смеси до придания ей тиксотропных свойств, необходимых при формовании методом вибролитья.

Формование керамического изделия осуществлялось методом вибролитья. Оптимальное время вибрирования смеси при формовании было экспериментально определено в 10–15 мин. При вибрационном воздействии на смесь менее 10 мин происходит неравномерное заполнение формы, пузырьки воздуха выходят не полностью. Вибрационное воздействие на смесь более 15 мин существенного влияния на выход пузырьков воздуха и уплотнение смеси не оказывает.

Сушка необходима для придания полуфабрикату изделия необходимой первоначальной механической прочности для извлечения его из формы и удаления связующей воды перед обжигом. Изделие необходимо сушить с последовательным подъемом температуры от 45 до 110 °C.

Обжиг предназначен для придания готовому изделию необходимых физико-механических и эксплуатационных свойств. Обжиг производился на воздухе при температуре 1600 °C, со скоростью подъема температуры 3 °C/мин и выдержкой при максимальной температуре 2 ч.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показана возможность изготовления термостойких огнеупорных корундомуллитовых материалов методом вибролитья на основе корундового заполнителя и различных видов связующих компонентов.

Установлены зависимости прочности и плотности материала от соотношения и вида связующих компонентов, а также фракционного состава заполнителя. Показано, что при использовании корундового заполнителя со следующим соотношением фракций: 60–80 % крупной, 10–30 % средней и 10 % мелкой, полученный материал имеет максимальную прочность и плотность, что свидетельствует о более плотной упаковке частиц заполнителя.

Установлено, что при использовании в качестве связующего каолиновой глины с увеличением ее содержания в составе смеси происходит снижение прочности и плотности материала, однако увеличиваются его термомеханические свойства (термостойкость).

При использовании портландцемента в качестве связующего, изделие набирает формовочную прочность в 3 раз быстрее, чем при использовании каолиновых и огнеупорных глин, однако после обжига при температуре 1600 °С прочностные характеристики материала на основе цементного связующего в 1,5–2 раза ниже чем у материалов на глинистом связующем.

Наилучшие физико-механические и термомеханические характеристики показали образцы, где в качестве основного материала использовался разнофракционный корундовый наполнитель, а в качестве связующего использовалась каолиновая глина в количестве 10–15 % сверх 100 % от массы сухой смеси. Данные материалы, обожженные при температуре 1600 °С, имеют кажущуюся плотность 2800–2900 кг/м³, открытую пористость 21–22 %, предел прочности при сжатии 150–160 МПа, водопоглощение 7,7 %, усадку 0,5–1 %, термостойкость более 30 теплосмен (1000 °С – вода), с остаточной прочностью материалов 75–80 %.

На основании проведенных исследований была разработана технология изготовления термостойких огнеупорных корундомуллитовых изделий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Трофимов, Б. Я. Специальные вяжущие вещества : учеб. пособие для самостоятельной работы / Б. Я. Трофимов, В. А. Абызов. – Челябинск : Изд-во ЮУрГУ, 2012. – 32 с.
2. Судакас, Л. Г. Фосфатные вяжущие системы / Л. Г. Судакас. – СПб : Квинтет, 2008. – 260 с.
3. Жуков, В. В. Жаростойкий мелкозернистый бетон на основе смешанного вяжущего / В. В. Жуков, Н. П. Жданова, Т. И. Близгарева // Материалы XXIII междунар. конф. в области бетона и железобетона. – 1991. – С. 68–74.
4. Королев, Л. В. Плотная упаковка полидисперсных частиц в композитных строительных материалах / Л. В. Королев, А. П. Лупанов, Ю. М. Придатко // Современные проблемы науки и образования. – 2007. – № 6 (14). – С. 35–37.

REFERENCES

1. Trofimov B. Ya., Abyzov. V. A. *Spetsial'nye vyazhushchie veshchestva* [Special binding materials]. Chelyabinsk, South Ural State University Publ., 2012, 32 p. (in Russian).
2. Sudakas L. G. *Fosfatnye vyazhushchie sistemy* [Phosphate binding systems]. St. Petersburg, Kvintet Publ., 2008, 260 p. (in Russian).
3. Zhukov V. V., Zhdanova N. P., Blizhareva T. I. Zharostoiki melkozernisty beton na osnove smeshanogo vyazhushchego [Heat-Resistant Fine-Grained Concrete Based on Mixed Binder]. *Materialy XXIII Mezhdunar. konf. v oblasti betona i zhelezobetona* [Proceedings of the XXIII International Conference on Concrete and Reinforced Concrete], 1991, pp. 68–74. (in Russian).
4. Korolev L. V., Lupanov A. P., Pridatko Yu. M. Plotnaya upakovka polidispersnykh chastits v kompozitnykh stroitel'nykh materialakh [Dense packing of polydisperse particles in composite building materials]. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya* [Modern Problems of Science and Education], 2007, № 6 (14), pp. 35–37. (in Russian).

Статья поступила в редакцию 12.05.2025 г.

О КРИВЫХ МНОГОЦИКЛОВОЙ УСТАЛОСТИ ПО УРОВНЯМ МИКРОТВЕРДОСТИ ПРИ НЕРЕГУЛЯРНЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ НАГРУЖЕНИЯХ

Э. Б. Завойчинская, Г. Е. Лавриков

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
г. Москва, Российская Федерация

Процесс хрупкого разрушения рассматривается как иерархический случайный процесс на микро-, мезо- и макроструктурных уровнях. Выделяется шесть масштабно-структурных уровней. Каждый уровень характеризуется линейным размером и плотностью дефектов и микротвердостью, а предельные состояния определяются линиями уровня микротвердости. Предлагаются выражения для кривых усталости по уровням дефектности, соответствующих линиям уровня микротвердости, при нерегулярных циклических нагружениях с несимметричными циклами. Обсуждаются результаты расчетов при нагружениях, состоящих из двух и трех блоков с разными амплитудами и числами циклов, для алюминиевого сплава 2024-T42 и стали S25C.

Ключевые слова: хрупкое разрушение, многоцикловая усталость, микротвердость по Виккерсу, кривая усталости по уровню микротвердости, нерегулярное нагружение, циклическое нагружение, несимметричное нагружение

ON HIGHCYCLE FATIGUE CURVE BY MICROHARDNESS LEVELS AT IRREGULAR CYCLIC LOADINGS

E. B. Zavoychinskaya, G. E. Lavrikov

Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russian Federation

The process of brittle failure is considered as a hierarchical random process at micro-, meso-, and macrostructural levels. There are six structural defect levels. Each level is characterized by a linear size and density of defects and microhardness, and the limit states are determined by the lines of the microhardness level. Relationship is proposed for fatigue curves with respect to defect levels corresponding to microhardness level lines under irregular cyclic loads with asymmetric cycles. The results of calculations for loads consisting of two and three blocks with different amplitudes and cycle numbers for aluminum alloy 2024-T42 and steel S25C are discussed.

Keywords: brittle failure, highcycle fatigue, Vickers microhardness, microhardness fatigue curve, irregular loading, cyclic loading, asymmetric loading

e-mail: elen@velesgroup.com, george.lavrikov@yandex.ru

ВВЕДЕНИЕ

Необходимость обеспечения работоспособности элементов инженерных систем под воздействием эксплуатационных циклических нагрузок определяет актуальность задачи прогнозирования долговечности при многоцикловом нерегулярном нагружении. Цель данного исследования – построение модели усталостного разрушения при различных программных нагружениях. В известных работах предлагаются критериальные зависимости для конкретных диапазонов амплитуд и определенных групп материалов. Основным недостатком, на наш взгляд, является то, что эти зависимости не основываются на эволюции процесса разрушения, который развивается в материале на разных масштабно-структурных уровнях.

Анализ экспериментально-теоретических результатов [1–13] по исследованию усталостного разрушения приводит к необходимости рассматривать его как иерархический разномасштабный случайный процесс развития хрупкого и вязкого разрушений на микро-, мезо- и макроструктурных уровнях. Выделяется шесть масштабно-структурных уровней с определением понятия дефекта j -го масштабного уровня в некотором представительном объеме V_c ($V_c = L^3$ – объем твердого тела, в котором возможно зарождение начальной макротрещины-лидера длины L) [14, 15]. Дефект j -го уровня характеризуется линейным размером $l_j = l_j(\tau)$ на интервале времени $\tau \in [0, t]$, плотностью дефектов $q_j = q_j(\tau)$ в объеме V_c , задаваемой формулой:

$$q_j(\tau) = \lim_{\Delta V \rightarrow V_c} \Delta q_j(\tau) / \Delta V,$$

где $\Delta q_j = \Delta q_j(\tau)$ – среднее количество дефектов в объеме ΔV в момент времени $\tau \in [0, t]$, $j = 1, \dots, 6$. Представительный объем V_c обладает микротвердостью по Виккерсу $HV = HV(\tau)$, $\tau \in [0, t]$. Предельное состояние дефекта j -го уровня в момент времени τ_j определяется предельными: линейным размером $l_{j,p}$, плотностью $q_{j,p}$ и микротвердостью $HV(\tau_j)$. Вводится непрерывная возрастающая усредняющая функция j -го уровня: $I_j^* = I_j^*(\tau)$, $\tau \in [0, t]$, имеющая размерность длины по выражению: $I_j^*(\tau) = l_j(\tau)(q_j(\tau)V_c)^\gamma$, $\gamma = \text{const}$, $j = 1, \dots, 6$. Предполагается, что образование дефекта j -го масштабного уровня начинается с достижения усредняющей функцией и микротвердости $(j-1)$ -го уровня своих предельных значений в момент времени $\tau_j - 1$, $j = 1, \dots, 6$.

Эволюция дефектов типа микро-, мезо- и макротрещин изучается различными физическими методами: по изменению плотности, микро- и макротвердости и объема (при гидростатическом взвешивании), по измерению магнитных и электрических свойств, акустических, тепловых и рентгеновских полей и др. [7–9]. На практике для контроля за процессом разрушения конструкций применяются методы неразрушающего контроля, основанные на различных физических принципах; в том числе электронная дефектоскопия, ультразвуковой анализ, вихретоковый контроль, магнитная дефектоскопия, рентгеноструктурный анализ, акустико-эмиссионный анализ, радиационная дефектоскопия, цифровая спекл-интерферометрия и др., которым посвящена обширная литература [8, 10–12].

МОДЕЛЬ УСТАЛОСТНОГО МАСШТАБНО-СТРУКТУРНОГО РАЗРУШЕНИЯ

В данной работе рассматриваются нерегулярные циклические нагружения следующего вида:

$$\sigma(\tau) = \sum_{q=1}^Q (\sigma_{m,q} + \sigma_{a,q} \sin \omega t) \left(h \left(\frac{\tau - \hat{t}_{a,q-1}}{t} \right) - h \left(\frac{\tau - \hat{t}_{a,q}}{t} \right) \right), \quad \tau \in [0, t], \quad (1)$$

$$\sum_{q=1}^Q \hat{t}_{a,q} = t, \quad \hat{t}_{a,q} - \hat{t}_{a,q-1} = \frac{2\pi n_{a,q}}{\omega} = \frac{n_{a,q}}{n} t,$$

где $\hat{t}_{a,q}$, $q = 1, \dots, Q$ – характерные времена действия постоянных компонент $\sigma_{m,q}$ и амплитуд $\sigma_{a,q}$, $\omega = 2\pi\nu$, ν – частота нагружения, n – число циклов нагружения, $\nu = n/t$, t – время действия нагружения, $n_{a,q}$, $q = 1, \dots, Q$ – количество циклов нагружения с амплитудой $\sigma_{a,q}$, $h(\xi)$ – функция Хевисайда: $h(\xi) = 0$, если $\xi < 0$; $h(\xi) = 1$, если $\xi \geq 0$.

Вследствие случайного распределения дефектов по объему V_c процесс усталостного разрушения является стохастическим, а значения I_j^* для каждого момента времени τ , $\tau \in [0, t]$ – случайными величинами. Функция распределения вероятности неразрушения (функцией надежности) на j -ом уровне $F_j = F_j(\tau)$ определяет вероятность, с которой случайное значение усредняющей функции I_j^* в момент времени τ принимает значения меньше своего предельного значения, а именно $F_j = P(I_j^* < I_{f,j}^*)$, $j = 1, \dots, 6$. Вероятность разрушения j -го уровня определяется как: $Q_j(\tau) = Q_{j,th} - F_j(\tau)$, $\tau \in [0, t]$, $j = 1, \dots, 6$, где $Q_{j,th} \in [0, 1]$ – некоторое заданное значение вероятности (в данной работе принимается $Q_{j,th} = 1$). Функция распределения вероятности макроразрушения $Q = Q(\tau)$, $\tau \in [0, t]$, $0 \leq Q(\tau) \leq 1$, определяется таким образом:

$$Q(\tau) = Q_5(\tau) + Q_4^*(\tau) + Q_5^*(\tau) + Q_6(\tau), \quad (2)$$

где функция $Q_4^* = Q_4^*(\tau)$ – вероятность разрушения по дефектам четвертого уровня при формировании и развитии дефектов пятого уровня, и аналогично функция $Q_5^* = Q_5^*(\tau)$ – вероятность разрушения по дефектам пятого уровня при формировании и развитии дефектов шестого уровня. Кривые усталости по уровням дефектности определяются следующими уравнениями:

$$Q_j(\tau_j) = Q_{(j,th)}, j = 1, \dots, 6, \quad (3)$$

$$Q_j^*(\tau_{j+1}) = 1 - Q_{j,th}, \quad Q_j^*(\tau_j) = Q_{j,th}, \quad \tau = 4, 5, \quad (4)$$

где τ_j – долговечность на j -ом уровне. На макроуровне функция $Q = Q(\tau)$, $\tau \in [0, t]$, $0 \leq Q(\tau) \leq 1$, определяет кривую усталости по образованию одной или нескольких макротрещин-лидеров конечной длины в виде:

$$Q(t_f) = Q_{th}, \quad (5)$$

где t_f – долговечность по образованию макротрещины конечной длины с некоторой заданной вероятностью Q_{th} (в этой работе $Q_{th} = 1$). Дальнейшее развитие макротрещин-лидеров описывается методами и подходами механики разрушения. Функции $Q_j = Q_j(\tau)$, $j = 1, \dots, 6$, $\tau \in [0, t]$, при нагружении (1) определяются так:

$$Q_j(\tau) = \mu_j(\tau) \max_{z \in [0, t]} |\varphi_j(z)|, j = 1, \dots, 6, \quad (6)$$

а функции $Q_j^* = Q_j^*(\tau)$, $j = 4, 5$, $\tau \in [0, t]$, в (2) – в виде:

$$Q_j^*(\tau) = \mu_j^*(\tau) \max_{z \in [0, t]} |\varphi_j^*(z)|, j = 4, 5, \quad (7)$$

где $\mu_j = \mu_j(\tau)$, $\mu_j^* = \mu_j^*(\tau)$ – материальные функции, определяемые ниже. В модели полагается, что функции $\varphi_j = \varphi_j(z)$ и $\varphi_j^* = \varphi_j^*(z)$, $z \in [0, t]$, в (6), (7) представляются через интегральный оператор Гильберта – Шмидта в виде:

$$\varphi_j(z) = \int_0^t K_j(z, \tau) \sigma(\tau) d\tau, j = 1, \dots, 6, \quad (8)$$

$$\varphi_j^*(z) = \left(\frac{C_j}{\sigma(\tau)} - 1 \right) \int_0^t K_j^*(z, \tau) \sigma(\tau) d\tau, j = 4, 5, \quad (9)$$

$$\sigma(\tau) = \max_{\tau \in [0, t]} |\sigma(\tau)| - \frac{1}{t} \int_0^t \sigma(\tau) d\tau,$$

где $K_j = K_j(z, \tau)$ и $K_j^* = K_j^*(z, \tau)$ – положительно определенные симметрические ядра интегральных операторов, $\sigma = \sigma(\tau) \in L_2[0, t]$, $K_j, K_j^* \in L_2[0, t]^2$, C_j – константы материала. Вероятность разрушения j -ого уровня $Q_j = Q_j(\tau)$ в (8) и $Q_j^* = Q_j^*(\tau)$ в (9) записывается в следующем виде:

$$Q_j(\tau) = \mu_j(\tau) \max_{z \in [0, t]} \left| \sum_{k=0}^{\infty} \frac{D_k \Omega_k(z)}{\lambda_k^j} \right|, \quad D_k = \frac{\int_0^t \sigma(\tau) \Omega_k(\tau) d\tau}{\int_0^t \Omega_k^2(\tau) d\tau}, \quad j = 1, \dots, 6, \quad (10)$$

$$Q_j^*(\tau) = \mu_j^*(\tau) \max_{z \in [0, t]} \left| \sum_{k=0}^{\infty} \frac{D_k^* \Omega_k(z)}{\lambda_k^{*j}} \right|, \quad D_k^* = \left(\frac{C_j}{\sigma(\tau)} - 1 \right) D_k, \quad j = 4, 5, \quad (11)$$

где $\{\lambda_k^j\}_{k=0}^{\infty}$, $\{\lambda_k^{*j}\}_{k=0}^{\infty}$ – собственные числа операторов, $\{\Omega_k(z)\}_{k=0}^{\infty}$ – соответствующие собственные функции. В соотношениях (10), (11) ряды сходятся абсолютно и равномерно на отрезке $[0, t]$. По теореме Гильберта – Шмидта функции $\varphi_j = \varphi_j(z)$ и $\varphi_j^* = \varphi_j^*(z)$ можно представить в виде рядов по собственным функциям ядер $K_j = K_j(z, t)$ и $K_j^* = K_j^*(z, t)$ соответственно, которые сходятся к ним абсолютно и равномерно на $[0, t]$. В качестве собственных функций $\{\Omega_k\}_{k=0}^{\infty}$ выбирается полная замкнутая ортогональная система функций в $L_2[0, t]$. Процесс нагружения (1) можно разложить по системе функций $\{\Omega_k\}_{k=1}^{\infty}$:

$$\sigma(\tau) = \sum_{k=0}^{\infty} D_k \Omega_k(\tau), \quad \Omega_k = \frac{\int_0^t \sigma(\tau) \Omega_k(\tau) d\tau}{\int_0^t \Omega_k^2(\tau) d\tau}. \quad (12)$$

Выражение (12) является рядом Фурье функции $\sigma = \sigma(\tau)$.

В настоящей работе рассматриваются ядра интегральных операторов, для которых система собственных функций $\{\Omega_k\}_{k=0}^{\infty}$ является системой тригонометрических функций следующего вида:

$$\Omega_0 = 1, \quad \Omega_1 = \sin \frac{2\pi\tau}{t}, \quad \Omega_2 = \cos \frac{2\pi\tau}{t}, \quad \dots, \quad \Omega_{2k-1} = \sin \frac{2\pi k\tau}{t}, \quad \Omega_{2k} = \cos \frac{2\pi k\tau}{t}, \quad k \in N. \quad (13)$$

Разложение процесса нагружения (1) в ряд Фурье на отрезке $[0, t]$ по собственным функциям (13) имеет следующий вид:

$$\sigma(\tau) = \sum_{k=0}^{\infty} D_k \Omega_k(\tau), \quad D_0 = \frac{1}{t} \int_0^t \sigma(\tau) d\tau, \quad D_m = \frac{2}{t} \int_0^t \Omega_m(\tau) \sigma(\tau) d\tau, \quad m \in N. \quad (14)$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОБСТВЕННЫХ ЧИСЕЛ ОПЕРАТОРА

Для одночастотного симметричного нагружения такого вида:

$$\sigma(\tau) = \sigma_a \Omega_k(\tau), \quad \tau \in [0, t], \quad k \in N, \quad (15)$$

где σ_a – амплитуда нагружения, $\omega = 2\pi k / t$ – круговая частота нагружения, функции $\mu_j = \mu_j(n)$ в (6), (7) определяются в виде:

$$\mu_j(n) = \left(\lg \frac{n}{n_{j-1}} \right)^{\chi_j}, \quad \lg n > \lg n_{j-1}, \quad j = 1, \dots, 6, \quad (16)$$

$$\mu_j^*(n) = \left(\lg \frac{n}{n_{j-1}} \right)^{\chi_j^*}, \quad \lg n > \lg n_j, \quad j = 1, \dots, 6, \quad (17)$$

где n – число циклов нагружения (15), $n_{j-1} = n_{j-1}(\sigma_a)$ – долговечность на $(j-1)$ -ом уровне, выраженная в числах циклов, χ, χ^* – материальные константы модели. По уравнениям (3) находятся собственные числа $\{\lambda_k^j\}_{k=1}^\infty$ в виде:

$$\lambda_k^j = \sigma_j(\omega_k, N_j) \left(\lg \frac{N_j}{n_{j-1}(\sigma_j)} \right)^\chi, \quad j = 1, \dots, 6, \quad (18)$$

где $\omega_k = 2\pi[(k+1)/2] / t$, квадратные скобки означают целую часть числа; $\sigma_j = \sigma_j(\omega_k, N_j)$, $j = 1, \dots, 6$ – функции материала, при которых дефект j -го уровня достигает предельного состояния, а функция $I_j^* = I_j^*(\tau)$ – предельных значений $I_{f,j}^*$, при нагружении (15). Также из условия (4) выписываются следующие выражения для собственных чисел $\{\lambda_k^{*j}\}_{k=1}^\infty$:

$$\lambda_k^{*j} = (C_j - \sigma_j(\omega_k, N_j)) \left(\lg \frac{N_j}{n_{j-1}(\sigma_j)} \right)^{\chi^*}, \quad j = 4, 5, \quad (19)$$

где $C_j = \sigma_{j+1}(\omega_k, N_{j+1})$.

Таким образом для нагружения (15) вероятности разрушения j -го уровня $Q_j = Q_j(n)$ и $Q_j^* = Q_j^*(n)$ определяются в следующем виде:

$$Q_j(n) = \frac{\sigma_a}{\sigma_j(\omega, N_j)} \left(\frac{\lg n - \lg n_{j-1}(\sigma_a)}{\lg N_j - \lg n_{j-1}(\sigma_j)} \right)^\chi, \quad \lg n \geq \lg n_{j-1}, \quad \sigma_a > \sigma_{j-1}, \quad n_0 = 1, \quad j = 1, \dots, 6, \quad (20)$$

$$Q_j^*(n) = \frac{\sigma_{j+1}(\omega, N_{j+1}) - \sigma_a}{\sigma_{j+1}(\omega, N_{j+1}) - \sigma_j(\omega, N_j)} \left(\frac{\lg n - \lg n_{j-1}(\sigma_a)}{\lg N_j - \lg n_{j-1}(\sigma_j)} \right)^{\chi^*}, \quad \lg n \geq \lg n_j, \quad \sigma_j \leq \sigma_a \leq \sigma_{j+1}, \quad n_0 = 1, \quad j = 4, 5. \quad (21)$$

Для нахождения материальных функций $\sigma_j = \sigma_j(\omega_k, N_j)$, $k \in N$, $j = 1, \dots, 6$, необходимо проводить серию макроэкспериментов по усталостной прочности при достижении соответствующих предельных состояний на каждом уровне с обработкой шлифов методами анализа микроструктуры. При заданной частоте ω в известных работах, справочниках и других источниках информации содержится ограниченный объем информации. Предложен некоторый метод их нахождения [14, 15].

При нагружении следующего вида:

$$\sigma(\tau) = \sigma_a(1 + \Omega_k(\tau)), \quad \tau \in [0, t], \quad k \in N, \quad (22)$$

собственные числа λ_0^j и λ_0^{*j} , $j = 1, \dots, 6$, определяются в виде:

$$\lambda_0^j = \frac{\sigma_j(\omega_k, N_j) \sigma_j^0(\omega_k, N_j^0) \left((\lg N_j - \lg n_{j-1}(\sigma_j)) (\lg N_j - \lg n_{j-1}(\sigma_j^0)) \right)^\chi}{\sigma_j(\omega_k, N_j) (\lg N_j - \lg n_{j-1}(\sigma_j))^{\chi^*} - \sigma_j^0(\lg N_j - \lg n_{j-1}(\sigma_j^0))^\chi}, \quad (23)$$

$$\lambda_0^{*j} = \frac{(\sigma_{j+1}(\omega_k, N_{j+1}) - \sigma_j(\omega_k, N_j)) (C_j - \sigma_j^0(\omega_k, N_j^0)) \left((\lg N_j - \lg n_{j-1}(\sigma_j)) (\lg N_j - \lg n_{j-1}(\sigma_j^0)) \right)^\chi}{(\sigma_{j+1}(\omega_k, N_{j+1}) - \sigma_j(\omega_k, N_j)) (\lg N_j - \lg n_{j-1}(\sigma_j))^{\chi^*} - (C_j - \sigma_j^0(\omega_k, N_j^0)) (\lg N_j - \lg n_{j-1}(\sigma_j^0))^\chi}, \quad (24)$$

где $\sigma_j^0 = \sigma_j^0(\omega_k, N_j)$, $j = 1, \dots, 6$ – функции материала, при которых дефект j -ого уровня достигает предельного состояния при нагружении (22), $C_j = \sigma_{j+1}^0(\omega_k, N_{j+1})$.

МОДЕЛЬ УСТАЛОСТНОГО МАСШТАБНО-СТРУКТУРНОГО РАЗРУШЕНИЯ ПРИ БЛОЧНОМ НАГРУЖЕНИИ С НЕСИММЕТРИЧНЫМИ ЦИКЛАМИ

При введении безразмерных величин $t_{a,q} \equiv \hat{t}_{a,q} / t$, $\tau \equiv \tau / t$, модель для нагружения (1) представляется в таком окончательном виде:

$$Q_j(\tau) = (\lg \tau - \lg \tau_{j-1})^x * \sum_{q=1}^Q \left(\sigma_{m,q} \left(\frac{1}{\sigma_j^0(\omega, t_q T_j) (\lg t_q T_j - \lg \tau_{j-1}(\sigma_j^0))^x} - \frac{1}{\sigma_j^0(\omega, t_{q-1} T_j) (\lg t_{q-1} T_j - \lg \tau_{j-1}(\sigma_j^0))^x} \right) + (\sigma_{a,q} - \sigma_{m,q}) \left(\frac{1}{\sigma_j(\omega, t_q T_j) (\lg t_q T_j - \lg \tau_{j-1}(\sigma_j))^x} - \frac{1}{\sigma_j(\omega, t_{q-1} T_j) (\lg t_{q-1} T_j - \lg \tau_{j-1}(\sigma_j))^x} \right) \right), \quad \lg \tau \geq \lg \tau_{j-1}, j = 1, \dots, 6 \quad (25)$$

$$Q_j(\tau_j) = 1, \quad j = 1, \dots, 6, \quad (26)$$

$$Q_j^*(\tau) = (\lg \tau - \lg \tau_{j-1})^x \sum_{q=1}^Q \left(\alpha_q (C_j - \sigma_{a,q}) \left(\frac{1}{\sigma_j^0(\omega, t_q T_j) (\lg t_q T_j - \lg \tau_{j-1}(\sigma_j^0))^x} - \frac{1}{\sigma_j^0(\omega, t_{q-1} T_j) (\lg t_{q-1} T_j - \lg \tau_{j-1}(\sigma_j^0))^x} \right) + (1 - \alpha_q) (C_j - \sigma_{a,q}) \left(\frac{1}{\sigma_j(\omega, t_q T_j) (\lg t_q T_j - \lg \tau_{j-1}(\sigma_j))^x} - \frac{1}{\sigma_j(\omega, t_{q-1} T_j) (\lg t_{q-1} T_j - \lg \tau_{j-1}(\sigma_j))^x} \right) \right), \quad \lg \tau \geq \lg \tau_j, \quad j = 4, 5, \quad \alpha_q = \frac{\sigma_{m,q}}{\sigma_{a,q}}, \quad q = 1, \dots, Q, \quad (27)$$

$$Q(\tau) = Q_5(\tau) + Q_4^*(\tau) + Q_5^*(\tau) + Q_6(\tau), \quad (28)$$

$$Q(t_f) = 1, \quad T_j = N_j / (v t), \quad j = 1, \dots, 6. \quad (29)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА ДЛЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА 2024-T42 ПРИ ДВУХБЛОЧНОМ СИММЕТРИЧНОМ НАГРУЖЕНИИ

В работах [1, 2] для образцов из алюминиевого сплава 2024-T42 при симметричном нагружении с постоянной амплитудой приводятся результаты исследований микротвердости образцов по Виккерсу: по вдавливанию в испытуемый материал правильной четырёхгранной алмазной пирамиды с углом 136° между противоположными гранями. Величина микротвёрдости по Виккерсу HV определяется как отношение нагрузки к площади полученного отпечатка. Результаты измерений микротвердости представлены на рис. 1а в виде графика зависимости $\overline{HV} = \overline{HV}(n)$, где $\overline{HV} = (HV_0 - HV(n)) / (HV_0 - HV_f)$, амплитуда осевого нагружения σ_a , $HV = HV(n)$ – микротвердость при нагружении с амплитудой σ_a и числе циклов n . Из рис. 1а видно, что, например, при наименьшей амплитуде $\sigma_a = 125$ МПа величина $\overline{V} = const$ до, в среднем, $6 \cdot 10^4$ циклов (или 4 % от общей долговечности). По мере увеличения числа циклов нагружения происходит разрыхление материала и снижение его микротвердости. Предельные состояния дефектов каждого уровня, $j = 1, \dots, 5$, характеризуются одинаковой микротвердостью. На рис. 1а линии уровня, обозначенные 1–4, определяют начало образования дефектов последующего уровня соответственно, а линия номер 5 – макроразрушение.

По экспериментальным данным для алюминиевого сплава 2024-T42 при симметричном нагружении с одной амплитудой, $\nu = 25$ Гц, выбираются следующие базовые характеристики модели: $\sigma_1 = 0,4\sigma_4$, $\sigma_2 = 0,55\sigma_4$, $\sigma_3 = 0,75\sigma_4$, $\sigma_4 = 125$ МПа, $N_4 = 2 \cdot 10^6$ циклов, $\sigma_5 = 255$ МПа, $N_5 = 10^5$ циклов, которые на рис. 1б отмечены черными крестами, $\chi = 3/2$, $\chi = 1/2$. На рис. 1б представлены области развития дефектов и кривые усталости по пяти уровням дефектности (пунктирные линии с соответствующими цифрами) и кривая усталости по макроразрушению (сплошная линия) по модели (20)–(21), которые хорошо соответствуют опытным данным [1] (сплошные треугольники). Установлено, что дефектам 1-го уровня соответствует микротвердость $\overline{HV} \in [0; 0,35]$ (сплошные кружки и полые звезды), 2-го уровня – $\overline{HV} \in [0,35; 0,45]$ (полные ромбы), 3-го уровня – $\overline{HV} \in [0,45; 0,6]$ (сплошные квадраты), 4-го уровня – $\overline{HV} \in [0,6; 0,65]$ (сплошные ромбы), 5-го уровня – $\overline{HV} \in [0,65; 1]$ (сплошные треугольники). Кривые усталости по уровням дефектности 1–4 соответствуют линиям уровня микротвердости 1–4 на рис. 1а, кривая усталости по макроразрушению (сплошная линия 4–5 на рис. 1б) соответствует линии уровня номер 5 с рис. 1а ($\overline{HV} = 1$).

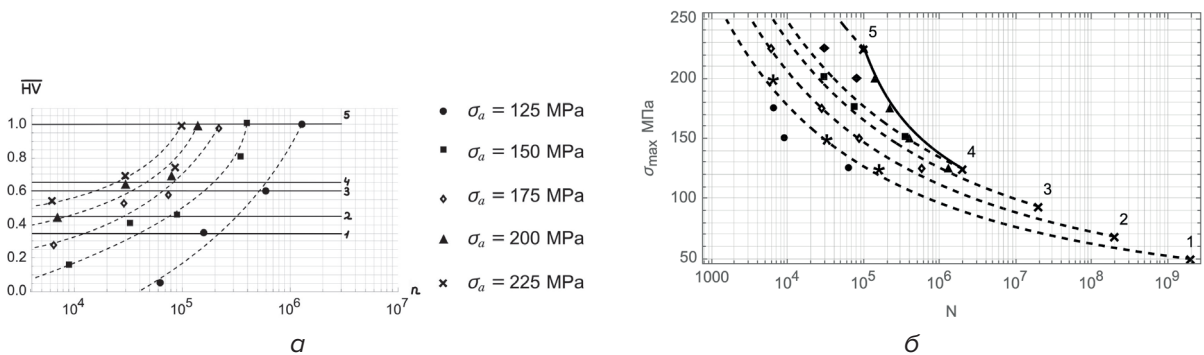


Рис. 1. Алюминиевый сплав 2024-T42:

а – микротвердость по Виккерсу $\overline{HV} = \overline{HV}(n)$ для разных уровней амплитуд;
б – кривые усталости по уровням дефектности и по макроразрушению
при равной относительной твердости

Для двух групп двухблочных тестов в работах [1, 2] представлены опытные данные первой группы тестов амплитуды $\sigma_{a,1} = \sigma_{max}$, $\sigma_{a,2} = 3/4 \cdot \sigma_{max}$ и второй группы тестов с $\sigma_{a,1} = 3/4 \cdot \sigma_{max}$, $\sigma_{a,2} = \sigma_{max}$ при разных числах циклов n_1, n_2 (σ_{max} – максимальная амплитуда нагружения). Области развития дефектов и кривые усталости, полученные по соотношениям (25–29), для первой группы тестов изображаются на рис. 2а, а для второй группы тестов – на рис. 2б в координатах $\sigma_{max} \sim \lg N$. Получено удовлетворительное соответствие опытным данным (сплошные треугольники). В первой группе тестов при одинаковом σ_{max} по модели долговечность отличается, в среднем, в 1,3 раза по сравнению с долговечностью, полученной в эксперименте, а во второй группе тестов – в 1,2 раза; при одинаковом числе циклов до макроразрушения N_f максимальное напряжение цикла в обеих группах тестов измеряется, в среднем, на 3 %. При анализе доли относительной долговечности алюминиевого сплава 2024-T42 при нагружении с одной амплитудой и двухблочном нагружении с меньшей второй амплитудой и разными числами циклов найдено, что основным является развитие макродефектов, в среднем 70 % общей долговечности, доля долговечности по развитию мезо- и микродефектов составляет 10 и 20 % соответственно. При двухблочном нагружении с большей второй амплитудой и разными числами циклов основным является развитие микродефектов, в среднем около 70 % общей долговечности, доля долговечности по развитию мезодефектов составляет 30 %. По результатам анализа экспериментов [1, 2] обнаруживается, что суммарное накопление поврежденности лежит в интервале от 0,5 до 1,3, описывается случайной

функцией с логарифмически нормальным распределением вероятности ее значений и средним значением, равным единице.

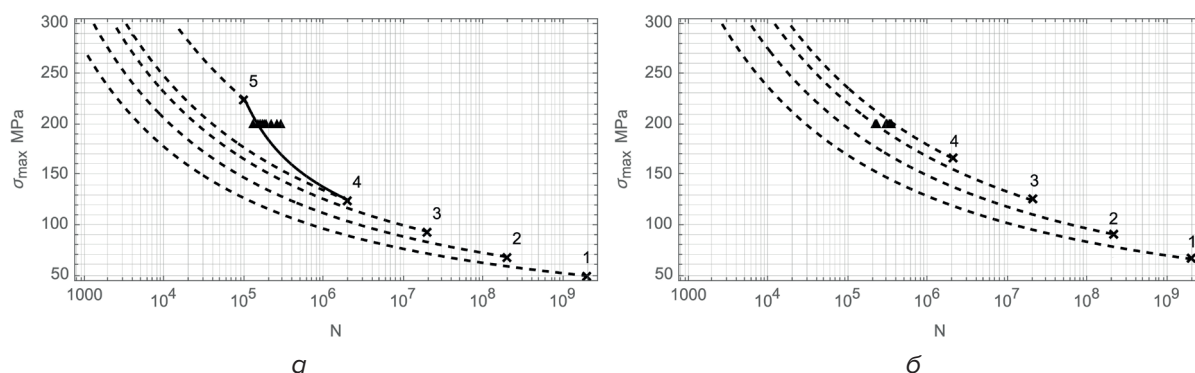


Рис. 2. Кривые усталости по уровням дефектности и по макроразрушению для алюминиевого сплава 2024-T42 и опытные данные [1]:
а – первая группа тестов; б – вторая группа тестов

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА ДЛЯ СТАЛИ S25C ПРИ ДВУХБЛОЧНОМ И ТРЕХБЛОЧНОМ СИММЕТРИЧНОМ НАГРУЖЕНИИ

Также проводился анализ по модели экспериментальных данных для 0,25 % углеродистой стали (S25C) при симметричном консольном изгибе с вращением, $\nu = 50$ Гц [3], материальные константы следующие: $\sigma_1 = 150$ МПа, $\sigma_2 = 208$ МПа, $\sigma_3 = 234$ МПа, $\lg N_1 = 10$, $\lg N_2 = 9$, $\lg N_3 = 8$, $\sigma_4 = 260$ МПа, $N_4 = 10^7$ циклов, $\sigma_5 = 365$ МПа, $N_5 = 1,8 \cdot 10^4$ циклов, $\chi = \chi^* = 1/2$. На рис. 3 для нагружения с одной амплитудой представлены области развития дефектов и кривые усталости по пяти уровням дефектности, отмеченные пунктиром с соответствующими цифрами, и кривая усталости по макроразрушению, представленная сплошной линией; материальные константы отмечены черными крестиками. Получено хорошее соответствие опытным данным [3] (отмечены полыми кружками).

На рис. 3 также представлены опытные данные для различных случаев блочного нагружения для стали S25C [3], состоящих из двух или трех блоков с разными амплитудами и числами циклов нагружения. Выполнены расчеты для четырех двухблочных режимов: 1/3 долговечности – нагружение с амплитудой, равной пределу выносливости, два режима – с возрастающими на 10 и 20 % амплитудами соответственно, и два режима – с убывающими на 10 и 20 % амплитудами соответственно, действующими 2/3 долговечности. По опытным данным в двух режимах с возрастающей амплитудой долговечность определяется по кривой усталости по максимальной амплитуде напряжения, что подтверждается расчетом. В случаях с убывающей амплитудой долговечность несколько выше (до 15 %) по отношению к долговечности при максимальной амплитуде напряжения. Расчеты для обратных тестов показали зависимость долговечности от последовательности приложения амплитуд нагружения с одинаковыми максимальными значениями амплитуд: в случаях с убывающими амплитудами долговечность меньше в среднем до 6 раз и максимальное напряжение меньше в среднем до 10 % по сравнению с тестами при возрастающих амплитудах при одинаковой долговечности.

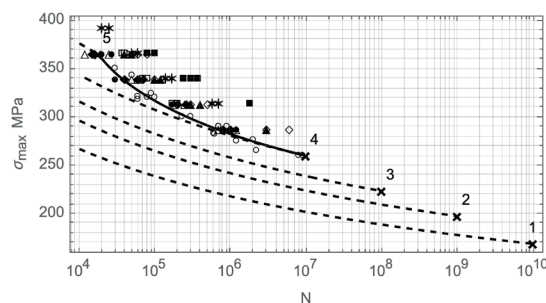


Рис. 3. Кривые усталости по уровням дефектности и по макроразрушению для стали S25C при одночастотном симметричном нагружении и опытные данные [3]

На рис. 4 представлены области развития дефектов, кривые усталости по пяти уровням дефектности (пунктирные линии) и кривая усталости по макроразрушению (сплошная линия) для тестов V, VI в координатах $\sigma_{max} \sim \lg N$, полученные по определяющим соотношениям (39)–(43). Также на рис. 4а изображена кривая усталости нагружения с одной амплитудой с рис. 3 (пунктирная линия). Опытные данные тестов V и VI изображены сплошными треугольниками. На рис. 4б опытные и расчетные данные полностью совпадают со случаем симметричного нагружения, изображенного сплошной линией на рис. 3. Опытные данные для четырех рассмотренных трехблочных режимов с разным уровнем амплитуд хорошо описывается моделью. В случаях с возрастающей амплитудой кривые усталости практически совпадают с кривой усталости при нагружении с максимальной амплитудой, в случаях с убывающей амплитудой долговечность несколько выше, в среднем до 10 %.

Во всех рассмотренных случаях (нагружение с одной амплитудой, блоками из двух или трех амплитуд) для стали S25C доля относительной долговечности от общей составляет: по образованию микродефектов 1-го и 2-го уровня в среднем 1 %, по образованию мезодефектов 4-го уровня, в среднем размера зерна – 10 % и по развитию мезодефектов до макроразрушения по мезодефектам 4-го уровня при соответствующем уровне максимального напряжения – 89 %. При большем уровне максимального напряжения относительная долговечность по развитию дефектов внутри зерна (1, 2 и 3 уровни) в среднем 1 %, по развитию мезодефектов размера зерна (4-го уровня) – 10 % и по развитию макродефектов 5-го уровня – 89 %.

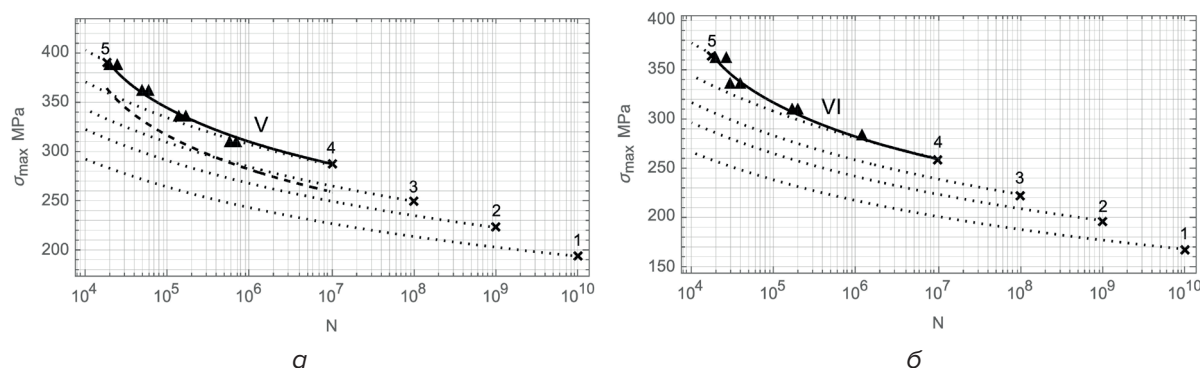


Рис. 4. Кривые усталости по уровням дефектности и по макроразрушению для стали S25C и опытные данные [3]:
а – тест V, б – тест VI

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Современное состояние проблемы прогнозирования долговечности связывается с построением многоуровневых вероятностных моделей усталостного разрушения, основанных на физических закономерностях развития процесса. В этой работе предлагается одна из таких моделей (25)–(29) для нерегулярных циклических нагружений с несимметричными циклами (1). Предложены выражения для кривых усталости по уровням микротвердости, соответствующим уровням дефектности, при нагружениях, состоящих из двух и трех блоков с разными амплитудами и числами циклов, для сплава 2024-T42 и стали S25C.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pavlou, D. G. A phenomenological fatigue damage accumulation rule based on hardness increasing, for the 2024-T42 aluminum / D. G. Pavlou // *Engineering Structures*. – 2002. – Vol. 24, № 11. – Pp. 1363–1368. – DOI: 10.1016/S0141-0296(02)00055-X.
2. Pavlou, D. G. Fatigue design challenges: Recent linear and nonlinear models / D. G. Pavlou // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. – 2019. – № 700. – DOI: 10.1088/1757-899X/700/1/012028.
3. Some experiments on the fatigue life under double and triple stresses / Y. Kawada [et al.] // *Bulletin of the JSME*. – 1960. – Vol. 3, № 10. – Pp. 275–281. – DOI: 10.1299/jsme1958.3.275.
4. Петрова, И. М. Накопление усталостных повреждений в области сверхвысоких долговечностей при нерегулярном нагружении / И. М. Петрова // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2012. – Т. 78, № 7. – С. 61–64.
5. Very High Cycle Fatigue Damage of TC21 Titanium Alloy under High/Low Two-Step Stress Loading / B. Nie [et al.] // *Crystals*. – 2023. – Vol. 13, № 1. – DOI: 10.3390/cryst13010139.
6. Murakami, Y. Essential structure of S-N curve: Prediction of fatigue life and fatigue limit of defective materials and nature of scatter / Y. Murakami // *International Journal of Fatigue*. – 2021. – Vol. 146. – DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2020.106138.
7. Kobayashi, A. S. Handbook on experimental mechanics / A. S. Kobayashi. – Hoboken : Prentice-Hall, 1987. – 1002 p.
8. Махутов, Н. А. Прочность, ресурс, живучесть и безопасность машин / Н. А. Махутов. – М. : Книжный дом «Либроком», 2019. – 576 с.
9. Murakami, Y. Metal fatigue: effect of small defects and non-metallic inclusions / Y. Murakami. – Oxford : Elsevier, 2019. – 735 p.
10. Ключев, В. В. Неразрушающий контроль и диагностика : справ. / В. В. Ключев. – М. : Машиностроение, 2003. – 656 с.
11. Czichos, H. Physics of failure. Handbook of technical diagnostics / H. Czichos. – Heidelberg : Springer, 2013. – 560 p.
12. Ефимов, А. Г. Электромагнитные и магнитные методы неразрушающего контроля для контроля накопления поврежденности в конструкционных сталях и сплавах (обзор) / А. Г. Ефимов // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2020. – Т. 86, № 8. – DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-8-49-57.
13. Effect of Physical Parameters on Fatigue Life of Materials and Alloys : A Critical Review / A. Kaimkuriya [et al.] // *Technologies*. – 2024. – Vol. 12, № 7. – DOI: 10.3390/technologies12070100.
14. Завойчинская, Э. Б. Определение долговечности по уровням дефектности при одноосном нагружении титановых сплавов различных классов во всем диапазоне коэффициентов асимметрии цикла / Э. Б. Завойчинская, Г. Е. Лавриков. – *Современные методы и технологии создания и обработки материалов : сб. науч. тр. : в 2 кн. / редкол.: В. Г. Залесский (гл. ред.) [и др.]*. – Минск, ФТИ НАН Беларуси, 2024. – Кн. 1. Материаловедение. – С. 50–62.
15. Завойчинская, Э. Б. Общие закономерности и критерии разрушения твердых тел на разных масштабно-структурных уровнях при длительном нагружении (обобщающая статья) / Э. Б. Завойчинская // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2022. – Т. 88, № 7. – С. 48–62. – DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-7-48-62.

REFERENCES

1. Pavlou D. G. A phenomenological fatigue damage accumulation rule based on hardness increasing, for the 2024-T42 aluminum. *Engineering Structures*, 2002, vol. 24, iss. 11, pp. 1363–1368. DOI: 10.1016/S0141-0296(02)00055-X.
2. Pavlou D. G. Fatigue design challenges: Recent linear and nonlinear models. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2019, iss. 700. – DOI: 10.1088/1757-899X/700/1/012028.
3. Kawada Y., Sekido Y., Sasaki S. Some experiments on the fatigue life under double and triple stresses. *Bulletin of the JSME*, 1960, vol. 3, iss. 10, pp. 275–281. – DOI: 10.1299/jsme1958.3.275.
4. Petrova I. M. Nakoplenie ustalostnykh povrezhdenii v oblasti sverkhvysokikh dolgovechnostei pri neregulyarnom nagruzhenii [Accumulation of fatigue damage in the ultra-high durability region under irregular loading]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial Laboratory. Diagnostics of Materials], 2012, vol. 78, iss. 7, pp. 61–64. (in Russian).
5. Nie B., Liu S., Wu Y., Sing Y., Qi H., Shi B., Zhao Z., Chen D. Very High Cycle Fatigue Damage of TC21 Titanium Alloy under High/Low Two-Step Stress Loading. *Crystals*, 2023, vol. 13, iss. 1. DOI: 10.3390/cryst13010139.
6. Murakami Y. Essential structure of S-N curve: Prediction of fatigue life and fatigue limit of defective materials and nature of scatter. *International Journal of Fatigue*, 2021, vol. 146. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2020.106138.
7. Kobayashi A. S. *Handbook on experimental mechanics*. Hoboken, Prentice-Hall, 1987, 1002 p.
8. Makhutov N. A. *Prochnost', resurs, zhivuchest' i bezopasnost' mashin* [Durability, resource, survivability and safety of machines]. Moscow, Knizhnyi dom «Librokom» Publ., 2019. 576 p. (in Russian).
9. Murakami Y. *Metal fatigue: effect of small defects and non-metallic inclusions*. Oxford, Elsevier, 2019, 735 p.
10. Klyuev V. V. *Nerazrushayushchii kontrol' i diagnostika: Spravochnik* [Non-destructive testing and diagnostics: Handbook]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 2003, 656 p. (in Russian).
11. Czichos H. *Physics of failure. Handbook of technical diagnostics*. Heidelberg, Springer, 2013, 560 p.
12. Efimov A. G. Ehlektromagnitnye i magnitnye metody nerazrushayushchego kontrolya dlya kontrolya nakopleniya povrezhdennosti v konstruktsionnykh stalyakh i splavakh (obzor) [Electromagnetic and magnetic methods of non-destructive testing for control of damage accumulation in structural steels and alloys (review)]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika* [Industrial Laboratory. Diagnostics of Materials], 2020, vol. 86, iss. 8, pp. 49–57. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-8-49-57. (in Russian).
13. Kaimkuriya A., Sethuraman B., Gupta M. Effect of Physical Parameters on Fatigue Life of Materials and Alloys: A Critical Review. *Technologies*, 2024, vol. 12, iss. 7. DOI: 10.3390/technologies12070100.
14. Zavoichinskaya E. B., Lavrikov G. E. Opredelenie dolgovechnosti po urovnyam defektnosti pri odnoosnom nagruzhenii titanovykh splavov razlichnykh klassov vo vsem diapazone koeffitsientov asimmetrii tsikla [Determination of durability by defect levels at uniaxial loading of titanium alloys over the entire range of cycle asymmetry coefficients]. *Sovremennye metody i tekhnologii sozdaniya i obrabotki materialov. Materialovedenie* [Advanced Methods and Technologies of Materials Development and Processing. Materials Science]. Minsk, Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus Publ., 2024, vol. 1, pp. 50–62. (in Russian).
15. Zavoichinskaya E. B. Obshchie zakonomernosti i kriterii razrusheniya tverdykh tel na raznykh masshtabno-strukturnykh urovnyakh pri dlitel'nom nagruzhenii (obobshchayushchaya stat'ya) [General principles and criteria of failure of solids on different scale-structural levels under static and alternating loading]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika* [Industrial Laboratory. Diagnostics of Materials], 2022, vol. 88, iss. 7, pp. 48–62. (in Russian). DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-7-48-62.

Статья поступила в редакцию 08.05.2025 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ С ТОКОПРОВОДЯЩИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ СЕНСОРОВ

В. А. Зеленин, А. Т. Волочко,
А. Л. Миньков, Е. А. Азаркова

Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси,
г. Минск, Республика Беларусь

Разработана технология формирования сварных соединений платиновых выводов с кремниевыми кристаллами при сборке полупроводниковых газовых сенсоров (ПГС). Установлено, что термообработка сборок кристаллов с выводами при температуре 700 °С в течение 1 ч приводит к формированию демпфирующего переходного слоя между кристаллом кремния и выводом из платины, состоящего из силицида $\alpha\text{Pt}_2\text{Si}$ толщиной до 2 мкм. При последующей термоциклической обработке сборок кристаллов в диапазоне от 25 до 500 °С происходит изгиб свободного участка вывода между сварными точками. Напряжения в системе $\text{Pt}/\alpha\text{Pt}_2\text{Si}/\text{Si}$ после указанных термообработок не превышают предела упругости платины.

Ключевые слова: ПГС (полупроводниковый газовый сенсор), микросварные соединения, монокристаллический кремний, платина

RESEARCH AND DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR FORMING WELDED JOINTS OF MONOCRYSTALLINE SILICON WITH CURRENT- CONDUCTING ELEMENTS OF SENSORS

V. A. Zelenin, A. T. Volochko,
A. L. Minkov, E. A. Azarkova

Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Republic of Belarus

The technology of formation of welded joints of platinum leads with silicon crystals during assembly of semiconductor gas sensors (SGS) has been developed. It has been established that heat treatment of crystal assemblies with leads at a temperature of 700 °C for 1 h leads to the formation of a damping transition layer between a silicon crystal and a platinum lead consisting of $\alpha\text{Pt}_2\text{Si}$ silicide up to 2 μm thick. Subsequent thermocycling of the crystal assemblies in the range from 25 to 500 °C causes bending of the free lead section between the

welded points. The stresses in the Pt/aPt2Si/Si system after the mentioned heat treatments do not exceed the elastic limit of platinum.

Keywords: SGS (semiconductor gas sensor), micro-welded joints, monocrystalline silicon, platinum

e-mail: vazelenin@mail.ru

К основным недостаткам газовых сенсоров можно отнести необходимость нагрева их чувствительных к составам газовых сред элементов, что требует значительных затрат мощности, а также снижает долговременную стабильность электрофизических параметров. Основным средством поддержания стабильности сигнала сенсоров на заданном уровне является регенерация поверхностного слоя чувствительного элемента, заключающаяся в проведении периодических нагревов до температур, превышающих рабочие [1]. Совершенствование технологии изготовления сенсоров позволяет расширить сферу их применения, повысить точность, быстродействие, надёжность, долговечность и удобство сопряжения с электронными измерительными схемами. Массовый характер производства сенсоров способствует снижению их цены, что также является немаловажным фактором, определяющим их широкое внедрение в практику.

Выбор для коммутации элементов сенсора проволочных выводов из платины обусловлен высокой стабильностью ее физико-механических свойств в диапазоне температур от комнатной до 500 °С. Платина наиболее приемлема в качестве материала электродов из-за ее высокой температуры плавления ($T \sim 1768$ °С), стойкости к окислению, большой работы выхода электронов (5,12–5,93 эВ), а также из-за высокой термической и химической стабильности Pt при высокотемпературных воздействиях в кислородсодержащей среде

Традиционными технологиями присоединения выводов к кремниевому кристаллу являются термокомпрессионная или ультразвуковая сварка с предварительно сформированными на кристалле контактными площадками. Однако, вследствие протекания при высоких температурах процессов взаимодействия материалов контактных площадок на границах раздела Me/Si и Me/Pt (где $Me - Al, Ti, Ni$) с образованием силицидов и твердых растворов Me в платине, происходит деградация микросоединений и повышение их переходных сопротивлений.

Технология формирования сварных соединений платиновых выводов с кремниевым кристаллом в ПГС без промежуточных контактных площадок повышает стабильность сопротивлений микронагревательных элементов сенсоров, что позволяет разогревать их чувствительные элементы (ЧЭ) до температуры 500 °С. Данная технология найдет применение в датчиках для мониторинга газовых сред и определения концентрации в них метана, оксида углерода и др. газов.

Целью статьи является разработка технологии формирования высокостабильных по электрофизическим свойствам сварных соединений токопроводящих элементов из платины с кристаллами кремния для газовых сенсоров, работающих в широком интервале термоциклических воздействий.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Кристаллы Si размерами в плане от 0,22×0,22 до 1×1 мм² толщиной от 0,08 до 0,3 мм получали путем разделения монокристаллических кремниевых пластин марок КДБ03(001) и КЭФ4.5(001) алмазными дисками. Для выводов использовали платиновую проволоку диаметром 20 мкм, которую предварительно отжигали при температуре 450 °С в течение 10 мин для снижения твердости. Точечную одностороннюю сварку осуществ-

вляли на установке ЭМ-425 при зазоре между наконечниками сдвоенного электрода, выполненными из твердого сплава марки ВК8, равном 20 мкм.

Режимы контактной сварки изменяли в следующих пределах:

- усилие прижима сдвоенного электрода P от 0,5 до 0,6 Н;
- напряжение на наконечниках электрода U_{max} от 1,0 до 1,5 В;
- длительность импульса t от 90 до 110 мс.

Форма импульса – трапеция с нарастанием напряжения от 0 до U_{max} по линейному закону в течение 40 мс, с выдержкой значения U_{max} в течение 10 мс и последующим линейным спадом напряжения до 0 В.

Сварку осуществляли непосредственно к поверхности кристалла Si(100) без предварительного формирования контактных площадок. Для повышения надежности соединений микросварку каждого вывода сдвоенным электродом выполняли дважды с получением четырех сварных точек. Конструкция сдвоенного электрода и внешний вид полученных соединений Pt/Si представлены на рис. 1 и 2.

Микрорельеф, внешний вид и элементный состав сварных соединений исследовали с помощью электронного микроскопа Tescan Mira 3, оснащенного системой энергодисперсионного микроанализа Oxford Instruments AZtecLive Standard с безазотным детектором Ultim MAX 100.

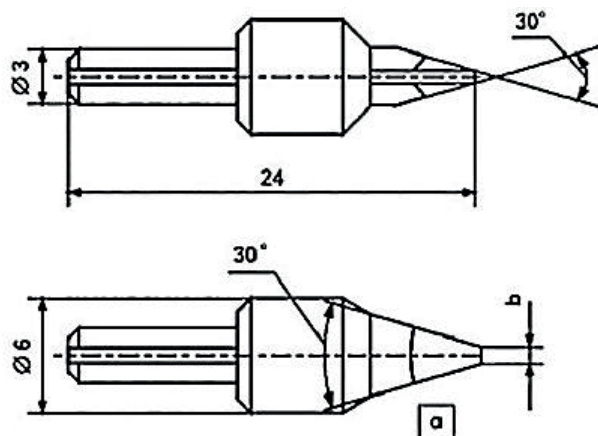


Рис. 1. Конструкция сдвоенного электрода для точечной сварки выводов

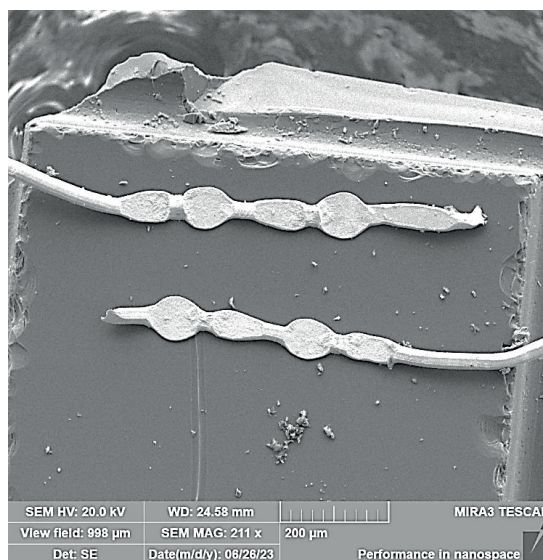


Рис. 2. Сварные соединения платиновых выводов с кремниевым кристаллом

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Последовательность образования фаз в системе Pt–Si. Подводящая в зону сварки энергия расходуется на разогрев платинового вывода и кристалла кремния, что интенсифицирует процессы взаимодиффузии атомов платины и кремния и образования силицидов платины. Диаграмма состояния системы Pt–Si приведена на рис. 3.

В системе Pt–Si установлено существование пяти фаз: Pt_3Si , Pt_7Si_3 , Pt_2Si , Pt_6Si_5 и PtSi [2–4]. Силициды Pt_3Si и Pt_7Si_3 образуются по перитектическим реакциям при температурах 870 и 986 °C соответственно; силицид Pt_6Si_5 образуется в твердом состоянии по перитектоидной реакции при температуре 975 °C.

В системе Pt–Si существуют три эвтектических равновесия. Pt практически не растворяется в кремнии. Растворимость Si в платине при температуре эвтектики 830 °C составляет 1,4 ат. %

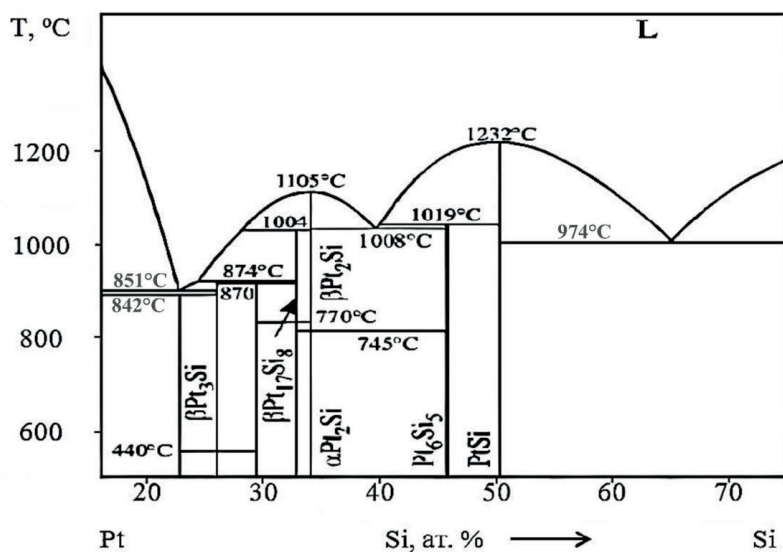


Рис. 3. Диаграмма состояния системы Pt–Si [2]

Образующиеся в твердой фазе путем диффузии атомов кремния в платину соединения Pt_2Si и PtSi плавятся конгруэнтно при температурах 1105 и 1232 °C соответственно (рис. 3). Согласно [5], формирование низших силицидов в системе Pt–Si начинается уже при температурах выше 300 °C (рис. 4).

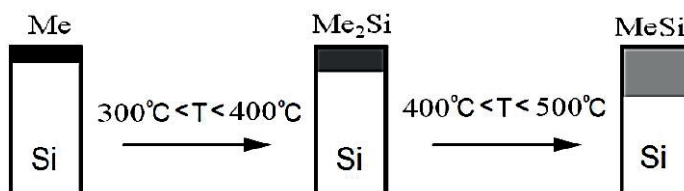


Рис. 4. Схематичное представление последовательности реакций в системе Pt–Si с увеличением температуры

Как следует из табл. 1 теплота образования соединения PtSi выше, чем соединения Pt_2Si , что свидетельствует о более прочной связи разнородных атомов в этом соединении. Следовательно, исходя из анализа температур образования фаз, при повышении температуры на заключительных стадиях формирования сварных соединений выше 1100 °C произойдет расплавления образовавшегося тонкого слоя соединения Pt_2Si , что позволит значительно повысить их механические свойства.

Табл. 1

Структурные данные и значения теплоты образования фаз в системе Pt–Si

Фаза	Тип структуры	Теплота образования, ΔH (кДж·моль ⁻¹ ·ат ⁻¹)	Параметры решетки (нм)		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Pt ₂ Si	Fe ₂ P	-47,7	0,6440	0,6440	0,3573
PtSi	MnP	-56,0	0,5932	0,5595	0,3608

В [5] предложен кинетический подход к зарождению и преимущественному росту фаз в системе *Me–Si*. В качестве фазы преимущественного роста предполагается силицид, обогащенный металлом. Это обосновано тем, что поступление атомов металла в кремний лимитируется только скоростью их диффузии, в то время как проникновение атомов кремния в металл ограничивается более медленным и энергоемким процессом разрыва связей кремния на границе с металлом. Преобладающая диффузия платины в кремний приводит к образованию силицидных фаз, обогащенных металлом, что происходит на начальной стадии нагрева, когда температура увеличивается до 200–300 °С. Повышение температуры приводит к тому, что в зародившемся слое силицида создаются условия, необходимые для диффузии атомов кремния. В результате со стороны кремниевой подложки начинают расти фазы, обогащенные кремнием. Анализ диаграмм состояния бинарных систем *Me–Si* в плане выявления возможных фазовых переходов в слоях по мере их обогащения кремнием показал, что наиболее общая картина превращений включает переходы



Для конкретных систем металл – кремний отдельные фазы из приведенного ряда могут отсутствовать или же заменяться другими, близкими по составу. Для системы Pt–Si приняты представления об одновременном существовании двух фаз, а именно, предельная по содержанию кремния фаза PtSi и обогащенная металлом фаза Pt₂Si. При образовании мосилицида наиболее подвижными являются атомы кремния, поэтому его рост связан с реакцией на границе Si–*MeSi*, последующей диффузией атомов кремния через моносилицид и реакцией на границе *MeSi–Me₂Si*.

Механизм формирования сварного соединения. Поскольку выделяющееся при сварке тепло пропорционально квадрату величины тока, то при одинаковых диаметрах и примерно равных сопротивлениях участка платиновых выводов между наконечниками сдвоенного электрода температура их разогрева будет также пропорциональна квадрату протекающего по этому участку тока. Как следует из рис. 5, при приложении к наконечникам напряжения 1,5 В происходит сильный перегрев вывода (рис. 5а). При напряжениях 1,25 и 1,12 В также происходит расплавление участка вывода (рис. 5б и в).

Вследствие высокой теплопроводности платины и кремния после завершения импульса тока происходит быстрый отвод тепла и кристаллизация зоны расплава. Однако при напряжении 1,5 В, вследствие сильной усадки при кристаллизации расплавленного участка платины, наблюдается почти полный разрыв вывода между сварными точками. При контакте расплава платины с кремнием и их взаимодействии образуется низший силицид платины Pt₃Si и эвтектика Pt–Pt₃Si, имеющая температуру плавления 851 °С и содержащая 22 ат. % Si. (рис. 3). При смачивании эвтектикой поверхности кремния в зоне формирования сварного соединения происходит разогрев локального участка поверхностного слоя кремния толщиной до 5 мкм до температуры, превышающей температуру плавления эвтектики Pt–Pt₃Si.

Уровень напряжений, возникающих в участке вывода между сварными точками, представленного на рис. 5в и при большом увеличении на рис. 6в, при охлаждении от температуры $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ до комнатной определяли по формуле

где ΔT – диапазон изменения температуры, $\Delta T = 775$ °C; α_1 и α_2 – ТКЛР платины и кремния, $\alpha_1 = 8,9 \cdot 10^{-6}$ K $^{-1}$; $\alpha_2 = 2,8 \cdot 10^{-6}$ K $^{-1}$; E_1 и E_2 – модули упругости платины $E_1 = 1,7 \cdot 10^{11}$ Па и кремния в направлении [100] $E_2 \approx 1,3 \cdot 10^{11}$ Па; μ_1 и μ_2 – коэффициенты Пуассона, платины $\mu_1 = 0,27$ и кремния $\mu_2 = 0,28$ [6].



SEM HV: 20.0 kV WD: 15.00 mm
View field: 105 μ m SEM MAG: 2.00 kx 20 μ m MIRA3 TESCAN

B

115

При подстановке указанных значений параметров в (1) получаем

$$\sigma_r = [8,9 \times 1,7 \cdot 10^5 / (1 - 0,27) - 2,8 \times 1,3 \cdot 10^5 / (1 - 0,28)] \times 775 = 1,1 \cdot 10^9 \text{ Па.}$$

В выводе из Pt при охлаждении возникают напряжения растяжения, а в приповерхностном слое Si – напряжения сжатия. Однако, поскольку при температуре 400 °С предел текучести платины равен 70 МПа, то в интервале температур охлаждения от 800 до 400 °С происходит вязко-текучая деформация вывода и уровень напряжений в нем при температурах выше 400 °С не превышает 70 МПа. Затем, при охлаждении до комнатной температуры растягивающие напряжения в платиновом выводе согласно (1) могут составить

$$\sigma_r = [8,9 \times 1,7 \cdot 10^5 / (1 - 0,27) - 2,8 \times 1,3 \cdot 10^5 / (1 - 0,28)] \times 375 = 530 \text{ МПа.}$$

Поскольку предел текучести платины составляет ~ 100 МПа, то релаксация напряжений в микросварных соединениях при $T < 400$ °С происходит за счет пластической деформации вывода с появлением на его поверхности линий Чернова – Людерса (рис. 6в), соответствующих плоскостям скольжения дислокаций [7].

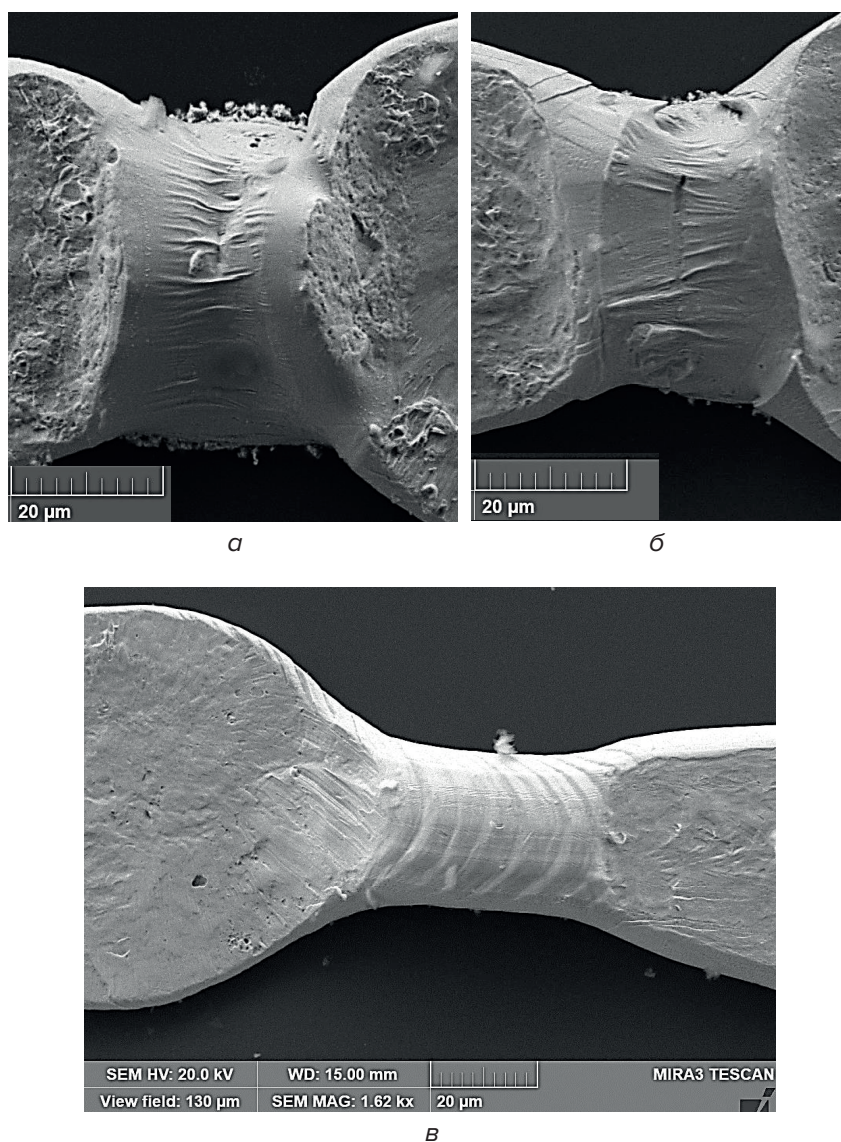


Рис. 6. Усадка при кристаллизации расплава (а, б) и пластическая деформация (в) участка платинового вывода при охлаждении сварных соединений до комнатной температуры

Таким образом, проведенный анализ и расчеты показали, что в расположенных между микросварными соединениями участках платиновых выводов, вследствие разницы в ТКЛР Pt и Si, развиваются температурные напряжения растяжения, близкие по величине к пределу упругости платины.

Поскольку кремниевый кристалл с выводами из Pt используется в ПГС в качестве элемента, обеспечивающего периодический нагрев ЧЭ до температуры порядка 500 °С, то микросварные соединения и платиновые выводы подвергаются при этом воздействию циклических знакопеременных нагрузок. Для повышения надежности сенсоров было предложено проводить термообработку сборок кристаллов с выводами при температурах ниже температуры фазового перехода $\alpha\text{Pt}_2\text{Si}/\text{Pt} \leftrightarrow \beta\text{Pt}_2\text{Si}/\text{Pt}$ (рис. 3).

Установлено, что термообработка сборок кристаллов с выводами при температуре 700 °С в течение 1 ч приводит к формированию демпфирующего переходного слоя $\alpha\text{Pt}_2\text{Si}$ толщиной до 2 мкм. Модуль упругости $\alpha\text{Pt}_2\text{Si}$ $E = 1,5 \cdot 10^{11}$ Па, ТКЛР $\alpha = 6,0 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹, коэффициент Пуассона $\mu = 0,3$. Для системы Pt/ $\alpha\text{Pt}_2\text{Si}$ в соответствии с (1) при $\Delta T = 375$ °С получаем

$$\sigma_T = [8,9 \times 1,7 \cdot 10^5 / (1 - 0,27) - 6,0 \times 1,5 \cdot 10^5 / (1 - 0,3)] \times 375 \approx 300 \text{ МПа.}$$

При последующем пятикратном термоциклическом воздействии на кристалл в диапазоне от 25 до 500 °С в результате внецентренного сжатия при нагреве свободного участка вывода между соседними точками микросварных соединений (рис. 6в) происходит его изгиб в вертикальной относительно поверхности кристалла плоскости. При дальнейших термоциклических воздействиях температурные удлинения и сжатия платинового вывода при его нагреве и охлаждении сопровождаются соответствующим увеличением и снижением стрелы его упругого прогиба в вертикальной плоскости. Температурные напряжения в системе Pt/ $\alpha\text{Pt}_2\text{Si}/\text{Si}$ не превышают при этом предела упругости платины.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны системы коммутации нагревательных элементов сенсоров, изготовленных с использованием монокристаллов кремния *p*-типа КДБ-0,3(100) и *n*-типа КЭФ 4.5(100). Изготовлены нагревательные элементы, сварные соединения в которых выполнены микропроводом из платины диаметром 20 мкм.

Проведены исследования прочности сварных соединений Pt–Si в зависимости от напряжения, подаваемого на расщепленный электрод, от усилия прижима проволоки к кристаллу и от продолжительности воздействия импульса напряжения. Установлено, что основными технологическими параметрами микроконтактной сварки, обеспечивающими требуемую прочность сварных соединений (не менее 0,1 Н), являются значения напряжения от 1,12 до 1,25 В и усилия прижима проволоки в диапазоне от 0,5 до 0,6 Н.

Разработана технология сварки платиновых выводов к кремнию при сборке ПГС.

Установлено, что термообработка сборок кристаллов с выводами при температуре 700 °С в течение 1 ч приводит к формированию демпфирующего переходного слоя между кристаллом кремния и выводом из платины, состоящего из силицида $\alpha\text{Pt}_2\text{Si}$ толщиной до 2 мкм. При последующей термоциклической обработке сборок кристаллов в диапазоне от 25 до 500 °С происходит изгиб свободного участка вывода между сварными точками. Напряжения в системе Pt/ $\alpha\text{Pt}_2\text{Si}/\text{Si}$ после указанных термообработок не превышают предела упругости платины.

Показано, что в процессе формирования соединений Pt/Si происходит разогрев платинового вывода и его пластическая деформация. На втором этапе происходит разогрев кремниевого кристалла и дополнительный разогрев участка вывода между электродами. На третьем этапе процесса сварки температура в зонах формирования соединений достигает 1100–1150 °С, т. е. выше температуры плавления эвтектики Pt₂Si–Si.

Установлено, что в платиновых выводах сварных соединений Pt/Si вследствие разницы в ТКЛР платины и кремния развиваются термические напряжения растяжения, близкие по величине к пределу упругости платины.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Т23МЭ-027).

ЛИТЕРАТУРА

1. Теория сварочных процессов : учеб. для вузов / В. М. Неровный [и др.]. – М. : Изд-во МГТУ им. Баумана, 2016. – 702 с.
2. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н. П. Лякишева. – М. : Машиностроение, 1996–2000.
3. Борисенко, В. Е. Структурные и фазовые превращения в поверхностных слоях платины на кремнии при секундной термообработке / В. Е. Борисенко, Д. И. Заровский, В. П. Лесникова // Поверхность. – 1989. – № 4. – С. 96–100.
4. Влияние имплантации аргона на образование силицидов платины / В. Е. Борисенко [и др.] // Известия АН БССР. Сер. физ.-мат. наук. – 1989. – № 3. – С. 85–87.
5. Kinetics of silicides on Si (100) and evaporated silicon substrates / C. D. Lien [et al.] // Thin Solid Films. – 1986. – Vol. 143, № 1. – Pp. 63–72.
6. Васильева, Е. В. Платина, ее сплавы и композиционные материалы / Под ред. Е. В. Васильевой. – М. : Metallurgiya, 1980. – 296 с.
7. Филимонов, В. И. Теория обработки металлов давлением : учеб. пособие / В. И. Филимонов, О. В. Мищенко. – Ульяновск : УлГТУ, 2012. – 208 с.

REFERENCES

1. Nerovnyy V. M., i dr. *Teoriya svarochnykh protsessov* [Theory of welding processes]. Moscow, Bauman Moscow State Technical University Publ., 2016, 702 p. (in Russian).
2. Lyakisheva N. P. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih sistem* [Diagrams of state of double metal systems]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1996–2000 (in Russian).
3. Borisenko V. E., Zarovskii D. I., Lesnikova V. P. Strukturnye i fazovye prevrashcheniya v poverkhnostnykh sloyakh platiny na kremnii pri sekundnoi termoobrabotke [Structural and phase transformations in surface layers of platinum on silicon under second heat treatment]. *Poverkhnost'* [Surface], 1989, № 4, pp. 96–100 (in Russian).
4. Borisenko V. E. Vliyanie implantatsii argona na obrazovanie silitsidov platiny [Influence of argon implantation on formation of platinum silicides]. *Izv. AN BSSR. Ser. fiz.-mat. nauk* [Proceedings of the Academy of Sciences of the BSSR. Series of Physical and Mathematical Sciences], 1989, № 3, pp. 85–87 (in Russian).
5. Lien C. D., et al. Kinetics of silicides on Si (100) and evaporated silicon substrates. *Thin Solid Films*, 1986, vol. 143, № 1, pp. 63–72.
6. Vasil'eva E. V. *Platina, eyo splavy i kompozitsionnye materialy* [Platinum, its alloys and composite materials]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1980, 296 p. (in Russian).
7. Filimonov V. I., Mishchenko O. B. *Teoriya obrabotki metallov davleniem* [Theory of metal forming]. Ulyanovsk, Ulyanovsk State Technical University Publ., 2012, 208 p. (in Russian).

Статья поступила в редакцию 21.04.2025 г.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЦИНК-НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ КИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ: СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Д. В. Зиневич

Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси,
г. Минск, Республика Беларусь

Электрохимическое осаждение сплавов цинка и никеля из кислых растворов представляет собой одно из приоритетных направлений в разработке антикоррозионных защитных покрытий для сталей различного назначения. В данной статье обобщаются современные научные подходы к модификации составов электролитов, систематизируются данные по особенностям электрохимического восстановления ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} , раскрываются механизмы аномального соосаждения, а также даётся комплексный анализ факторов, влияющих на морфологические, фазовые и функциональные характеристики получаемых покрытий. Особое внимание уделено структурно-фазовой природе γ -фазы интерметаллического соединения Ni_5Zn_{21} как ключевого компонента, определяющего защитные свойства покрытий. Представлены перспективные направления дальнейшей оптимизации технологических параметров с целью повышения ресурса, износостойкости и устойчивости к внешним воздействиям. Приведены примеры использования цинк-никелевых систем в различных отраслях промышленности.

Ключевые слова: Zn–Ni покрытие, электролит, борфторид, кремнийфторид, коррозионная стойкость, γ -фаза, Ni_5Zn_{21}

ELECTRODEPOSITION OF ZINC-NICKEL COATINGS FROM ACIDIC ELECTROLYTES: STRUCTURAL CHARACTERISTICS, FORMATION MECHANISMS AND APPLICATIONS

D. V. Zinevich

Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Republic of Belarus

Electrochemical deposition of zinc and nickel alloys from acidic solutions is one of the priority directions in the development of anticorrosive protective coatings for steels for various purposes. This review article summarizes modern scientific approaches to the design and modification of electrolyte compositions, systematizes data on the peculiarities of electro-

chemical reduction of Zn^{2+} and Ni^{2+} ions, reveals the mechanisms of anomalous coprecipitation, and provides a comprehensive analysis of the factors affecting the morphological, phase and functional characteristics of the resulting coatings. Special attention is paid to the structural and phase nature of the γ -phase of the Ni_5Zn_{21} intermetallic compound as a key component determining the protective properties of the coatings. Promising directions of further optimization of technological parameters are presented in order to increase the service life, wear resistance and resistance to external influences. Examples of using zinc-nickel systems in various industries are given.

Keywords: Zn–Ni coating, electrolyte, borofluoride, silicon fluoride, corrosion resistance, γ -phase, Ni_5Zn_{21}

e-mail: ZinevitchDaniil@yandex.com

Цинк – один из наиболее широко используемых металлов для электрохимической защиты стали от коррозии. Его низкий электродный потенциал обеспечивает эффективную катодную защиту железа в различных атмосферных и промышленных условиях. Простота получения покрытий, высокая антикоррозионная стойкость в щелочных и нейтральных средах, хорошая адгезия к подложке и возможность легирования делают цинк важным компонентом защитных покрытий. На основе цинка активно разрабатываются и внедряются многокомпонентные сплавы, в том числе с никелем, железом, кобальтом и оловом, что позволяет расширить диапазон эксплуатационных характеристик таких покрытий, повысить их механическую прочность, износостойкость и устойчивость к коррозии.

Усложнение эксплуатационных требований и ужесточение экологических стандартов в различных отраслях машиностроения, энергетики, транспорта и строительства увеличивает спрос на надёжные, экологически безопасные и технологически воспроизводимые антикоррозионные покрытия. Особый интерес представляют многокомпонентные гальванические покрытия, основанные на системах, обеспечивающих не только барьерную, но и электрохимическую защиту металлической основы. Среди таких систем наиболее перспективными являются электроосаждённые покрытия на основе сплава цинка и никеля (Zn–Ni), сочетающие в себе высокую катодную защиту, хорошую адгезию и устойчивость к агрессивным средам [1–3].

Эффективность покрытий Zn–Ni обусловлена возможностью точного контроля их фазового состава, а также контролем структуры и морфологии осаждённого слоя. Наиболее оптимальным с точки зрения коррозионной стойкости является формирование γ -фазы интерметаллического соединения Ni_5Zn_{21} , возникающей в основном при содержании никеля в покрытии в пределах 10–15 ат. %. Такая структура обладает мелкозернистостью, термодинамической стабильностью и высокой плотностью, что обеспечивает замедление процессов анодного растворения и ограничивает диффузию агрессивных ионов.

Разработка и оптимизация составов электролитов для осаждения сплавов Zn–Ni представляет собой междисциплинарную задачу, включающую аспекты физико-химической термодинамики, кинетики, химии комплексных соединений и электродных процессов. В зависимости от кислотности среды и природы ионных компонентов электролиты условно подразделяются на: кислые среды – основаны на солях фторборной, кремнефтористоводородной, хлороводородной и серной кислот; слабокислые и буферные растворы – включают органические комплексанты (цитрат, ацетат, аммиак); щелочные системы – функционируют на основе пирофосфатных, гидроксидных и карбонатных соединений. Данные по составам электролитов для нанесения цинк-никелевых покрытий приведены в табл. 1 [2–4].

Таблица составов электролитов для осаждения сплавов Zn–Ni

Тип электролита	Компонент	Концентрация (г/л)	Назначение
Борфторидный	Zn(BF ₄) ₂	40–60	Источник Zn ²⁺
	Ni(BF ₄) ₂	20–50	Источник Ni ²⁺
	NH ₄ BF ₄	30–50	Буфер, стабилизатор pH
	Блескообразователи	0,2–1,0	Управление морфологией
Кремнийфторидный	Zn(SiF ₆)	30–50	Источник Zn ²⁺
	Ni(SiF ₆)	15–40	Источник Ni ²⁺
	(NH ₄) ₂ SiF ₆	20–45	Комплексация, стабилизация
Хлоридный	ZnCl ₂	25–60	Источник Zn ²⁺
	NiCl ₂ ·6H ₂ O	20–45	Источник Ni ²⁺
	H ₃ BO ₃	10–30	Буфер pH
Сульфатный	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	30–50	Источник Zn ²⁺
	NiSO ₄ ·6H ₂ O	15–35	Источник Ni ²⁺
	H ₃ BO ₃	15–25	Буфер pH
Щелочной (цитратный)	ZnO	15–25	Источник Zn ²⁺
	NiSO ₄ ·6H ₂ O	10–20	Источник Ni ²⁺
	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	60–100	Комплексация, буферизация
	NaOH	до pH 10,5	Регулировка pH
Щелочной (пирофосфатный)	Zn(PO ₃) ₂	10–20	Источник Zn ²⁺
	Ni(PO ₃) ₂	5–15	Источник Ni ²⁺
	K ₄ P ₂ O ₇	80–120	Комплексообразователь, стабилизатор

Кислые борфторидные системы могут считаться промышленным стандартом благодаря высокой растворимости компонентов, стабильности в широком интервале температур и pH, а также способности формировать плотные, блестящие и механически прочные покрытия [1, 2, 3]. В последнее время активно исследуются кремнийфторидные, а также смешанные бор- и хлоридсодержащие электролиты, обеспечивающие более широкий диапазон рабочих режимов, повышение выхода по току и снижение образования вторичных фаз.

Выбор состава зависит от требований к коррозионной стойкости, плотности осаждения, совместимости с оборудованием и экологическим ограничениям. Борфторидные электролиты остаются основным промышленным вариантом для сплавов Zn–Ni, тогда как кремнийфторидные исследуются как альтернатива с пониженной токсичностью и улучшенной стабильностью.

Щелочные электролиты для осаждения сплавов Zn–Ni также находят применение в лабораторной и мелкосерийной практике. Они обладают рядом преимуществ, включая пониженную агрессивность среды, устойчивость к гидролизу и возможность при-

менения органических комплексообразователей. Основу щелочных систем составляют цитратные и пирофосфатные соли, обеспечивающие стабильную работу ванн при pH 9–12 и температуре до 50 °С. Эти системы позволяют получать равномерные, матовые покрытия с хорошей адгезией и умеренной микротвёрдостью. Данные электролиты чувствительны к загрязнению органическими веществами, требуют тщательной фильтрации и периодической регенерации. Однако они позволяют осаждать покрытия с содержанием никеля до 14 % и демонстрируют хорошую коррозионную стойкость после пассивации и герметизации.

Допустимые вариации позволяют адаптировать состав электролита под конкретные цели: увеличение выхода по току, формирование мелкозернистой структуры или регулировка соотношения фаз. Данные по свойствам цинк-никелевых покрытий из различных электролитов приведены в табл. 2 [2–5]. Данная таблица представляет сравнительный анализ характеристик покрытий Zn–Ni, полученных из различных типов электролитов, включая кислые и щелочные среды.

Табл. 2

Сравнительная таблица свойств покрытий из различных электролитов

Электролит	Коррозионная стойкость (NSS), ч	Содержание Ni в покрытии, %	Морфология поверхности	Адгезия	Пористость	Выход по току, %	Источник
Борфторидный	350–550	12–15	Мелкозернистая, равномерная	Высокая	< 2 %	85–92	[4]
Кремнийфторидный	350–400	10–14	Плотная, умеренно блестящая	Высокая	2–4 %	88–94	[4]
Хлоридный	200–350	8–12	Гладкая, склонна к пористости	Средняя	до 5 %	75–85	[1]
Сульфатный	250–400	9–13	Мелкозернистая, матовая	Средняя	3–5 %	80–90	[2]
Щелочной (цитратный/пирофосфатный)	400–500	10–14	Матовая, равномерная структура	Высокая	< 3 %	80–95	[1]

Из табл. 2 видно, что наибольшую коррозионную стойкость, равномерность структуры и высокий выход по току обеспечивают покрытия, осаждённые из борфторидных и кремнийфторидных электролитов. Они формируют плотные, мелкозернистые γ -фазные покрытия с высокой адгезией и минимальной пористостью. Эти системы рекомендуются для применения в ответственных узлах с повышенными требованиями к защите в агрессивных средах. Щелочные цитратные и пирофосфатные электролиты демонстрируют хорошие результаты при соблюдении условий стабильного pH, но требуют тщательного контроля и менее устойчивы к загрязнению. Хлоридные и сульфатные системы уступают по стойкости и равномерности, однако могут быть применимы в экономически ориентированных процессах, не требующих длительного срока службы покрытия.

Эти параметры являются критически важными при выборе электролита под конкретные технологические задачи, включая защиту в агрессивных средах, требования к равномерности и толщине покрытия, а также совместимость с последующей обработкой.

Одной из характерных особенностей электроосаждения сплава Zn–Ni является так называемое аномальное соосаждение, при котором электроотрицательный компонент – цинк – восстанавливается в приоритетном порядке по сравнению с никелем [4–6]. На катоде в процессе осаждения происходят следующие реакции:



Несмотря на более положительный стандартный электродный потенциал $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0$, процесс восстановления никеля затруднён вследствие: преимущественной адсорбции Zn^{2+} на активных центрах катода; образования поверхностных интерметаллических слоёв, препятствующих диффузии Ni^{2+} ; различий в скорости переноса заряда и массообмена.

Параллельно возможен побочный процесс: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\uparrow$ ($E^0 = 0,00 \text{ В}$)

Наличие водорода на катоде может привести к водородной хрупкости и дефектам осадка, особенно при высоких плотностях тока.

На аноде в процессе осаждения происходят реакции, которые зависят от типа анода:

- при использовании растворимого цинкового анода: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$;
- при использовании растворимого никелевого анода: $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$;
- при использовании инертных анодов (Pt, графит): возможен электролиз воды и образование кислорода $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$.

Применение растворимых анодов обеспечивает самообновление концентрации ионов металлов в электролите, но требует постоянного контроля баланса ионов.

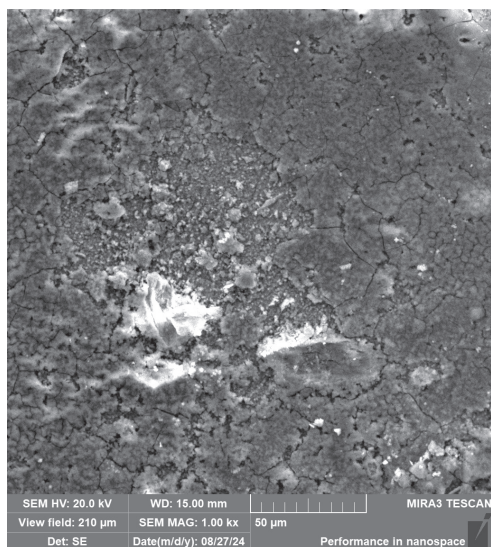
Формирование γ -фазы происходит преимущественно при умеренных плотностях тока, сбалансированном pH и оптимальном соотношении ионов Zn/Ni [4–8]. Изменение параметров осаждения может приводить к образованию δ -фазы или цинковых сегрегаций, существенно ухудшающих коррозионные свойства.

Морфология покрытий Zn-Ni существенно зависит от содержания никеля, режима осаждения и состава электролита. При низком содержании Ni (< 5 %) осадки имеют преимущественно крупнозернистую, рыхлую структуру с выраженной кристалличностью, доминирует фазовая составляющая на основе цинка. При повышении содержания Ni до 10–15 % формируется γ -фаза ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$), характеризующаяся плотной, мелкозернистой структурой и равномерным распределением по толщине. Эта структура обеспечивает максимальную коррозионную стойкость, низкую пористость и устойчивость к термическим и механическим воздействиям. Дополнительно морфология зависит от следующих факторов:

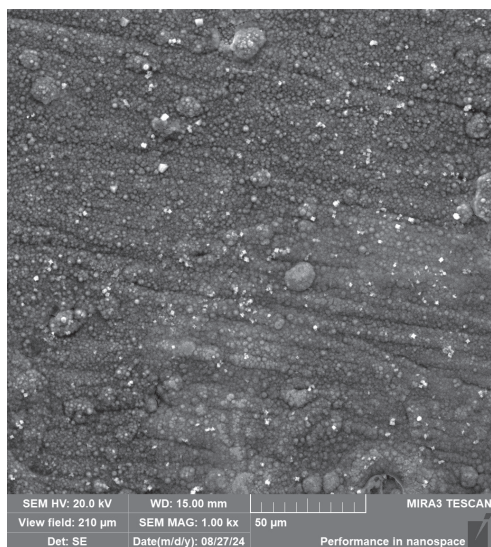
- плотность тока: при низких значениях (0,5–1,5 А/дм²) формируются плотные, матовые осадки; при высоких плотностях (2,5–4,0 А/дм²) наблюдается зернистость, шероховатость и возможен дендритный рост;
- температура электролита: повышение температуры способствует формированию более плотной и однородной структуры за счёт ускорения ионной диффузии;
- pH среды: оптимальный диапазон 3,5–4,0 обеспечивает стабильное формирование γ -фазы предотвращает образование гидроксидных включений;
- режим подачи тока: импульсный ток способствует измельчению зерна и снижению остаточных напряжений в покрытии.

Морфологические особенности можно контролировать с помощью модификаторов роста кристаллов (например, тиомочевины, сульфоксилатов), которые обеспечивают упорядоченное наращивание осадка и снижают вероятность дефектов.

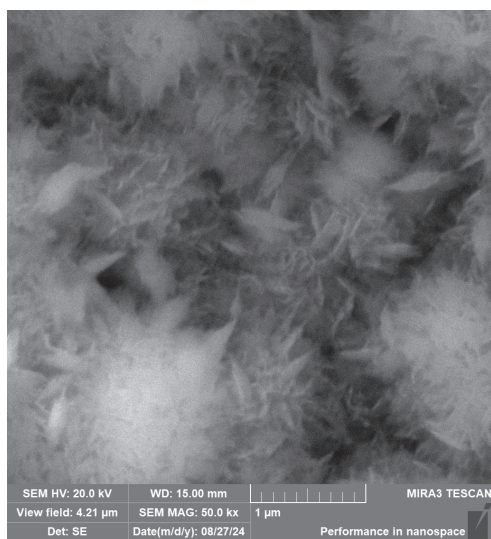
SEM-исследования показывают, что оптимальные по микроструктуре покрытия имеют зернистость менее 1 мкм, равномерную текстуру и плотную упаковку. При нарушении режимов осаждения могут наблюдаться микротрещины, межзеренные сегрегации цинка и флуктуирующее распределение никеля по сечению, что снижает защитные свойства покрытия. Изображения покрытий представлено на рис. 1.



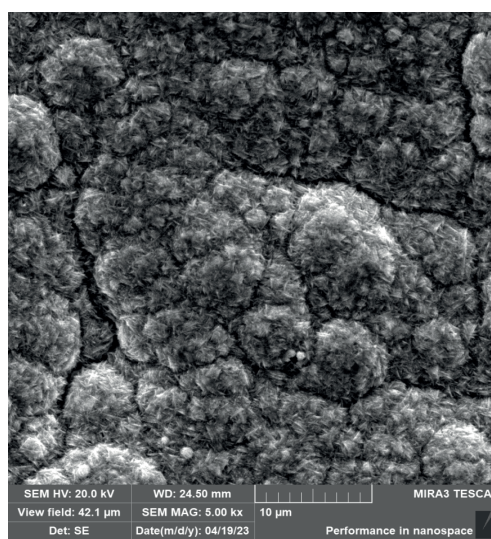
a



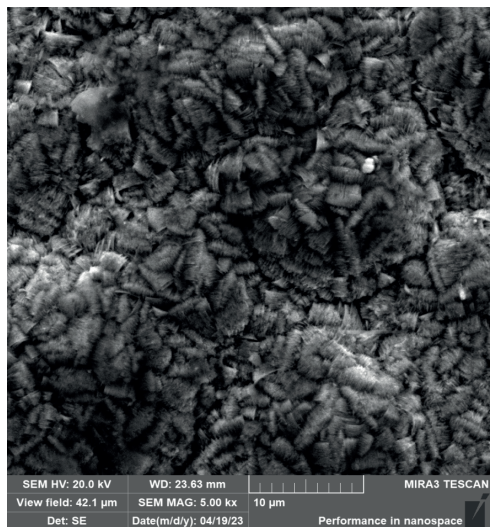
б



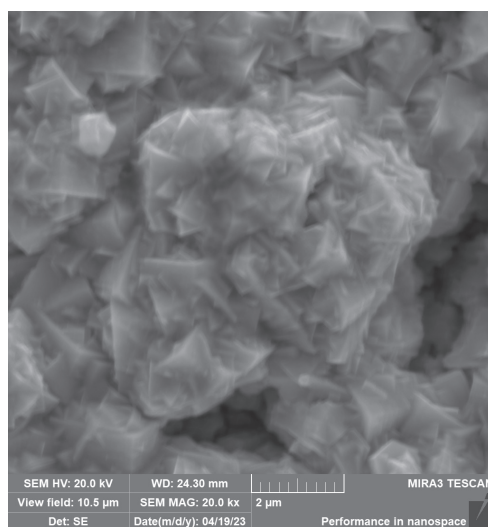
В



Г



Д



e

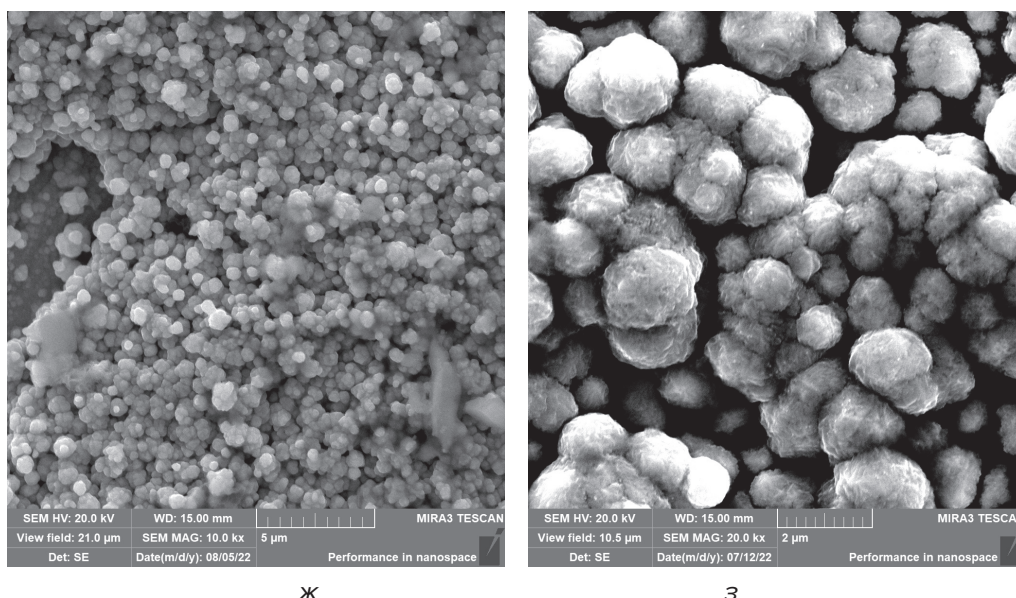


Рис. 1. СЭМ-изображения покрытий цинк–никель:

- а, б – микроструктура покрытий Zn–Ni из хлоридных электролитов;
 в, г – микроструктура покрытий Zn–Ni из борфтористоводородных электролит;
 д, е – микроструктура покрытий Zn–Ni из кремнийфтористоводородных электролитов;
 ж, з – микроструктура покрытий Zn–Ni из сульфатных электролитов

Методы рентгенофазового анализа и электронно-микроскопических исследований выявляют стабильность γ -фазы при термической нагрузке до 200 °С. При превышении этой температуры возможны фазовые превращения с образованием δ -фазы и сегрегацией цинка вблизи границ зёрен.

Испытания в камере солевого тумана показывают, что покрытия Zn–Ni с γ -фазой способны противостоять коррозии до 350–500 ч без признаков красной коррозии. Применение пассивации на основе Cr^{3+} , а также гидрофобных силеров позволяет увеличить срок службы до 600–800 ч.

Цинк-никелевые покрытия обладают высокой универсальностью и находят широкое применение в различных отраслях благодаря сочетанию коррозионной стойкости, технологичности и совместимости с последующей обработкой.

Покрытия Zn–Ni используются в производстве метизов, тормозных систем, крепёжных элементов, деталей подвески и кузовных соединений. Благодаря высокой проводимости и стойкости к окислению сплав цинк-никель применяется для защиты контактов, заземляющих элементов, корпусов и радиаторов в электронных устройствах. Возможно последующее нанесение лаков и герметиков без потери адгезии. За счёт стойкости к атмосферной и щелочной коррозии, такие покрытия наносят на строительные элементы – анкерные болты, шпильки, фасадные крепежи и несущие узлы, которые применяются в условиях влажного климата, вблизи моря, на мостах и в метростроении. Также сплавы могут применяться для защиты алюминиевых и стальных узлов шасси, каркасных элементов, механических приводов и крепежа в авиации. Возможна комбинирование с композиционными и гибридными покрытиями, а также нанесение на титановые сплавы [7–10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Цинк-никелевые покрытия, осаждённые из кислых электролитов, представляют собой высокоэффективную, структурно настраиваемую и технологически адаптируе-

мую систему защиты стальных конструкций и изделий. Корреляция между параметрами осаждения, фазовым составом и эксплуатационными свойствами позволяет формировать покрытия, удовлетворяющие требованиям современных отраслей. Дальнейшее развитие технологии связано с экологизацией состава, внедрением интеллектуальных систем контроля условий осаждения и интеграцией в автоматизированные производственные циклы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Подобаев, Н. И. Электролитическое осаждение сплавов цинка с железом, никелем и кобальтом / Н. И. Подобаев, Н. А. Зуева. – М. : МИСиС, 2005. – 192 с.
2. Лифшиц, А. Н., Бондаренко Г. Н. Гальванотехника сплавов: теория и практика / А. Н. Лифшиц, Г. Н. Бондаренко. – СПб. : Химия, 2006. – 312 с.
3. Орехов В. А. Электролиты на основе фторборатов и кремнефторидов / В. А. Орехов, Л. М. Зинковская // Поверхностное покрытие и обработка металлов. – 1999. – № 4. – С. 25–29.
4. Sinko, J. Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings / J. Sinko // Progress in Organic Coatings. – 2001. – № 3. – Pp. 267–282.
5. Lin, C. J. Characterization of Zn–Ni alloy coatings from alkaline and acidic baths / C. J. Lin, J. C. Lu, H. C. Shih // Journal of the Electrochemical Society. – 1998. – Vol. 4. – Pp. 1212–1218.
6. Zhang, X. Corrosion behavior of Zn–Ni alloy coatings deposited from acidic baths / X. Zhang, G. Wu, C. Lin // Surface and Coatings Technology, 2010. – Vol. 204 (21–22). – Pp. 3543–3548.
7. Якубович, Г. Н. Комплексообразование в электролитах для осаждения цинковых сплавов / Г. Н. Якубович, Г. А. Ковальчук // Защита металлов. – 2003. – Vol. 39 (2). – Pp. 155–161.
8. Бурляев, Д. В. Покрытия из цинк-никелевых сплавов: кинетика электроосаждения, коррозия и селективное растворение. Обзор. / Д. В. Бурляев, О. А. Козадеров, П. Волович // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2021. – Vol. 23 (1). – Pp. 3–15.
9. Штин, С. В. Исследование состава и структуры цинк-никелевых покрытий, осажденных из слабобоксидного электролита на железный подслои / С. В. Штин, В. В. Габидулин, Л. И. Юсупова // Вестник ЮУрГУ. Серия: Металлургия. – 2016. – Т. 16, № 4. – С. 147–153. – DOI: 10.14529/met160417.
10. Электроосаждение функциональных цинк-никелевых пленок [Электронный ресурс] / А. А. Майзелис [и др.] // Современные электрохимические технологии и оборудование : материалы международного науч.-техн. конф., Минск, 28–30 нояб. 2017 г. – Минск : БГТУ, 2017. – С. 190–193. – Режим доступа: <https://elib.belstu.by/handle/123456789/23837>. – Дата доступа: 21.07.2025.

REFERENCES

1. Podobaev N. I., Zueva N. A. *Elektroliticheskoe osazhdenie splavov tsinka s zhelezom, nikelom i kobaltom* [Electrolytic deposition of zinc alloys with iron, nickel and cobalt]. Moscow, National University of Science and Technology «MISIS» Publ., 2005, 192 p. (in Russian).
2. Lifshits A. N., Bondarenko G. N. *Gal'vanotekhnika splavov: teoriya i praktika* [Electrodeposition of alloys: theory and practice]. St. Petersburg, Khimiya Publ., 2016, 312 p. (in Russian).
3. Orekhov V. A., Zinkovskaya L. M. *Elektrolity na osnove ftorboratov i kremneftoridov* [Electrolytes based on fluoroborates and fluosilicates]. *Poverkhnostnoe pokrytie i obrabotka metallov* [Surface Coating and Metal Treatment], 1999, no. 4, pp. 25–29. (in Russian).
4. Sinko J. Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings. *Progress in Organic Coatings*, 2001, vol. 42, no. 3–4, pp. 267–282.
5. Lin C. J., Lu J. C., Shih H. C. Characterization of Zn–Ni alloy coatings from alkaline and acidic baths. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, vol. 145, no. 4, pp. 1212–1218.
6. Zhang X., Wu G., Lin C. Corrosion behavior of Zn–Ni alloy coatings deposited from acidic baths. *Surface and Coatings Technology*, 2010, vol. 204, no. 21–22, pp. 3543–3548.
7. Yakubovich G. N., Koval'chuk G. A. *Kompleksobrazovanie v elektrolitakh dlya osazhdeniya tsinkovykh splavov* [Complexation in electrolytes for deposition of zinc alloys]. *Zashchita metallov* [Protection of Metals], 2003, vol. 39, no. 2, pp. 155–161. (in Russian).
8. Burlyayev D. V., Kozaderov O. A., Volovich P. *Pokrytiya iz tsink-nikelevykh splavov: kinetika elektroosazhdeniya, korroziya i selektivnoe rastvorenie. Obzor* [Zn–Ni alloy coatings: electrodeposition kinetics, corrosion and selective dissolution. Review]. *Zashchita metallov* [Protection of Metals], 2021, vol. 23, no. 1, pp. 3–15.

- ics, corrosion and selective dissolution. A review]. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy* [Condensed Matter and Interphases], 2021, vol. 23, no. 1, pp. 3–15. (in Russian).
9. Shtin S. V., Gabidulin V. V., Yusupova L. I. Issledovanie sostava i struktury tsink-nikelevykh pokrytii, osazhdennykh iz slabokislogo elektrolita na zheleznyi podsloi [Investigation of composition and structure of zinc–nickel coatings deposited from slightly acidic electrolyte on iron underlayer]. *Vestnik YuUrGU. Seriya: Metallurgiya* [Bulletin of the South Ural State University. Series: Metallurgy], 2016, vol. 16, no. 4, pp. 147–153. (in Russian). DOI: 10.14529/met160417.
10. Maizelis A. A., Artemenko V. M., Bairachnyi B. I., Lyubimov A. I., Proglyada S. A., Kaplun A. V. Elektroosazhdenie funktsional'nykh tsink-nikelevykh plenok [Electrodeposition of functional Zn–Ni films]. *Materialy mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii «Sovremennye elektrokhimicheskie tekhnologii i oborudovanie»* [Materials of the International Scientific and Technical Conference “Modern Electrochemical Technologies and Equipment”]. Minsk, Belarusian State Technological University Publ., 2017, pp. 190–193. (in Russian). Available at: <https://elib.belstu.by/handle/123456789/23837> (accessed 21.07.2025).

Статья поступила в редакцию 26.06.2025 г.

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА,
СТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНАЯ СМОЛА – ДИОКСИД КРЕМНИЯ
НА ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ**

П. А. Костюкевич

Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси,
г. Минск, Республика Беларусь

Методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеновского фазового анализа исследованы влияние условий синтеза, структуры композиционных материалов фенолформальдегидная смола – диоксид кремния на их физико-химические характеристики. Установлено, что с изменением условий синтеза связующего из фенолформальдегидной смолы и диоксида кремния формируется гомогенная глобулярная структура прекурсора композиционного материала, которая приводит к увеличению физико-химических характеристик композиционного материала фенолформальдегидная смола – диоксид кремния. Показано, что диоксид кремния участвует в процессе полимеризации фенолформальдегидной смолы и формировании структуры композиционных материалов, оказывая влияние на их физико-химические характеристики. Установлено, что композиционный материал фенолформальдегидная смола – диоксид кремния обеспечивает прочное закрепление зёрен алмазного порошка.

Ключевые слова: фенолформальдегидная смола, композиционные материалы, диоксид кремния, физико-химические характеристики

**INFLUENCE OF SYNTHESIS CONDITIONS, STRUCTURE OF
COMPOSITE MATERIALS PHENOLORMALDEHYDE RESIN – SILICON
DIOXIDE ON THEIR PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS**

P. A. Kostyukevich

Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Republic of Belarus

The effects of synthesis conditions and the structure of composite materials phenol-formaldehyde resin – silicon dioxide on their physico-chemical characteristics have been studied using scanning electron microscopy and X-ray phase analysis. It has been established that with a change in the synthesis conditions of the binder from phenol-formaldehyde resin and silicon dioxide, a homogeneous global precursor structure of the composite material is formed,

which leads to an increase in the physico-chemical characteristics of the composite material phenol-formaldehyde resin – silicon dioxide. It is shown that silicon dioxide participates in the polymerization of phenol-formaldehyde resin and the formation of the structure of composite materials, influencing their physico-chemical characteristics. It has been established that the composite material phenol–formaldehyde resin – silicon dioxide provides a strong fixation of diamond powder grains.

Keywords: phenol-formaldehyde resin, composite materials, silica, physico-chemical characteristics

e-mail: kostykevichP@yandex.ru

Полимерные связующие применяются в композиционных материалах, используемых для абразивной, алмазно-абразивной обработки широкого спектра материалов [1]. Эксплуатационные характеристики инструмента коррелируют с физико-химическими характеристиками композиционного материала (связки). Основными недостатками полимерного связующего являются низкая прочность закрепления (низкая твёрдость, предел прочности при сжатии) абразивных зёрен и быстрое изнашивание в условиях алмазно-абразивной обработки. Повышения физико-химических характеристик материалов (металлов, полимеров, керамики) можно достичь изменением их состава и структуры [2]. К одним из типов структур, образование которых приводит к изменению физико-химических характеристик материалов, является наноразмерная структура материала [3]. Примером наноразмерной структуры можно считать металломатричный композиционный материал (сплав) системы Cu – 1 % Cr (Бр1Х) после старения, состоящий из матрицы (α-твёрдого раствора Cu) и расположенных в ней частиц второй фазы (Cr) размерами до 30 нм [4]. Структуры на основе матриц из полимера с расположенными в них ультрадисперсными частицами наполнителей, размеры которых соизмеримы с размерами частиц, образующихся при распаде пересыщенных металлических твёрдых растворов, являются аналогами таких структур. Связь между компонентами полимерного композиционного материала обеспечивается химическим либо адгезионным взаимодействием.

Размеры ультрадисперсных частиц наполнителей (1–100 нм), склонность частиц к агломерации усложняет процесс их введения и равномерного распределения в полимере. Введение ультрадисперсных частиц наполнителей в фенольные связующие, в составе которых, наряду с частицами полимера, присутствуют частицы отвердителя (гексаметиленetetрамина) представляет особую сложность. Присутствие ультрадисперсной фазы в полимере приводит к подавлению процесса полимеризации. Существуют различные технологические приёмы объединения в единое целое частиц полимера и наполнителей, такие как экструзия, прессование, совмещение в жидком состоянии и т. д.; в результате образуется искусственное сочетание исходных компонентов, которое и является композиционным материалом [5, 6]. Другим технологическим вариантом получения композиционных материалов является синтез, при определённых условиях, дисперсной фазы в матрице в результате химических реакций (поликонденсации) прекурсора дисперсной фазы с компонентами дисперсионной среды, условия протекания которых, будут определять размеры частиц дисперсной фазы.

В работе методами рентгеновского фазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, Роквелла, испытания на сжатие изучены условия синтеза, структура, физико-механические характеристики композиционных материалов системы фенол-формальдегидная смола – диоксид кремния, фенолформальдегидная смола – диоксид кремния – алмаз.

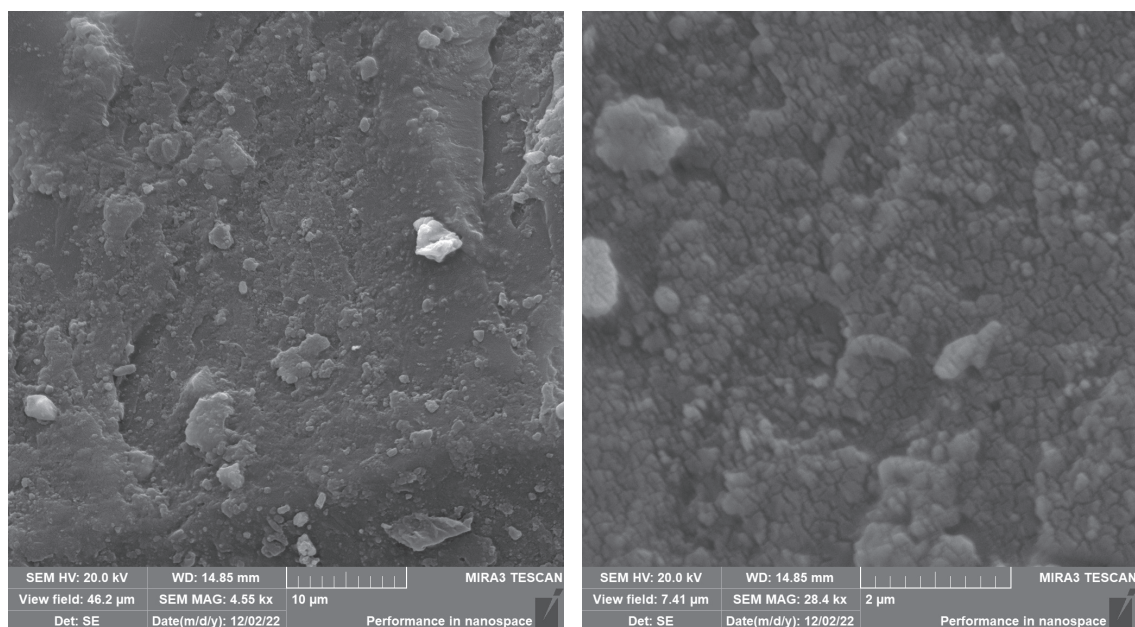
Объектами исследования являются композиционные материалы системы фенол-

формальдегидная смола – диоксид кремния; алмазосодержащие композиционные материалы фенолформальдегидная смола – диоксид кремния – алмаз. Концентрация диоксида кремния в фенолформальдегидной смоле составляла 5, 10, 20, 30 об. %. В качестве связующего применяется фенольное связующее марки СФП-012А, представляющее собой смесь из частиц новолачной фенолформальдегидной смолы и уротропина (отвердителя) в количестве 6–9 мас. %. В качестве диоксида кремния использовался аэросил марки А300 – с удельной поверхностью (300 ± 30) м²/г и размерами частиц 5–20 нм. В качестве реагента для синтеза дисперсной фазы в полимерной матрице применялся этилсиликат-40 (раствор тетраэтоксисилана в этиловом спирте). В качестве наполнителя использовался шлифпорошок синтетического алмаза марки АС–6 зернистостью 80/63 мкм. Шихту композиционных материалов фенолформальдегидная смола – диоксид кремния получали механическим смешиванием исходных компонентов в высокоскоростном смесителе; пропитыванием диоксида кремния в растворе фенолформальдегидной смолы в этиловом спирте; гидролизом тетраэтоксисилана в водно-спиртовом растворе фенолформальдегидной смолы. Шихту алмазосодержащего композиционного материала получали введением в суспензию фенолформальдегидная смола – диоксид кремния алмазного порошка. Суспензии, полученные совмещением компонентов по двум различным технологическим вариантам, сушили при температуре 355 К в течение 2–3 ч. Порошки прекурсоров композиционных материалов получали дроблением спеков, образовавшихся после высушивания шихты. Образцы композиционных материалов фенолформальдегидная смола – диоксид кремния в форме брикетов (20×10 мм) были получены горячим прессованием шихты при температуре 425 К в течение 10 мин. Давление при горячем прессовании составляло 100 МПа. Из алмазосодержащего композиционного материала фенолформальдегидная смола – диоксид кремния – алмаз, методом горячего прессования при 475 К, давлении 150 МПа, были изготовлены алмазные шлифовальные круги прямого профиля формы 1А1 (150×6×5×32) с концентрацией алмазных зёрен в связке 150 отн. % (35 об. %). Отжиг образцов композиционных материалов, алмазосодержащих композиционных материалов проводили при 475 К в течение 10 мин.

Микроструктуру композиционных материалов исследовали на сканирующем электронном микроскопе MIRA3 TESCAN. Рентгеновский фазовый анализ прекурсоров и композиционных материалов проводили на дифрактометре ДРОН-3 в монохроматическом Cu_α -излучении. Твердость композиционных материалов определяли на твердомере ТКС-1 (супер-Роквелл) и ТК-2М (Роквелл). Предел прочности при сжатии композиционных материалов определяли на универсальной испытательной машине WDW-100E при скорости нагружения образца 10 мм/мин.

После горячего прессования шихты композиционного материала фенолформальдегидная смола – диоксид кремния, полученной механическим смешением исходных компонентов, морфологии разрушенных поверхностей композиционных материалов, в зависимости от концентрации диоксида кремния (5; 10; 20; 30 об. %), представляют собой множество округлых выступов и гребней с плоскими участками между ними (рис. 1). Микроструктура композиционного материала фенолформальдегидная смола – диоксид кремния (20 об. %) представляет собой округлые частицы (1–5 мкм), пор и прослоек полимера между ними (рис. 1).

Рис. 1. Морфологии разрушенных поверхностей композиционных материалов

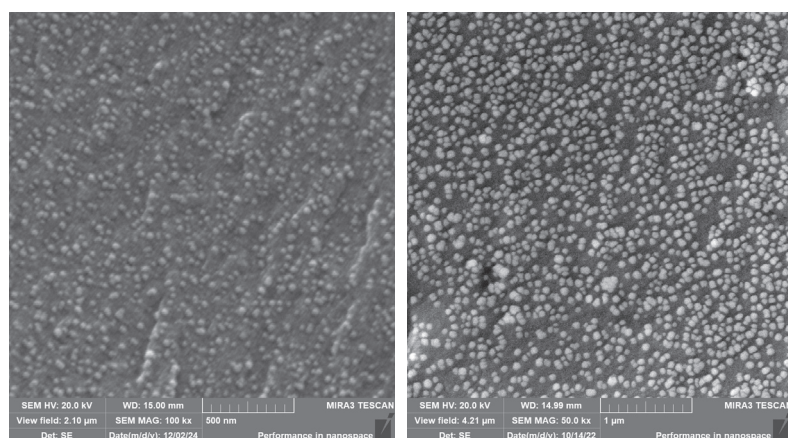


фенолформальдегидная смола – диоксид кремния (20 об. %) после горячего прессования шихты при 425 К. Сухое смешивание компонентов прекурсора

Прекурсоры композиционных материалов фенолформальдегидная смола – диоксид кремния, полученные после высушивания (355 К) суспензий и «эмульсий», образовавшихся в результате жидкофазного совмещения компонентов шихты и гидролиза тетраэтоксисилана в растворе полимера, имеют схожую микроструктуру. Микроструктуры прекурсоров композиционных материалов фенолформальдегидная смола – диоксид кремния, в зависимости от содержания диоксида кремния (5, 10, 20, 30 об. %), состоят из прослоек полимера и расположенных в них округлых частиц (глобул), и агломератов из округлых частиц (рис. 2). Размеры глобул и агломератов их частиц 0,01–0,5 мкм (рис. 2).

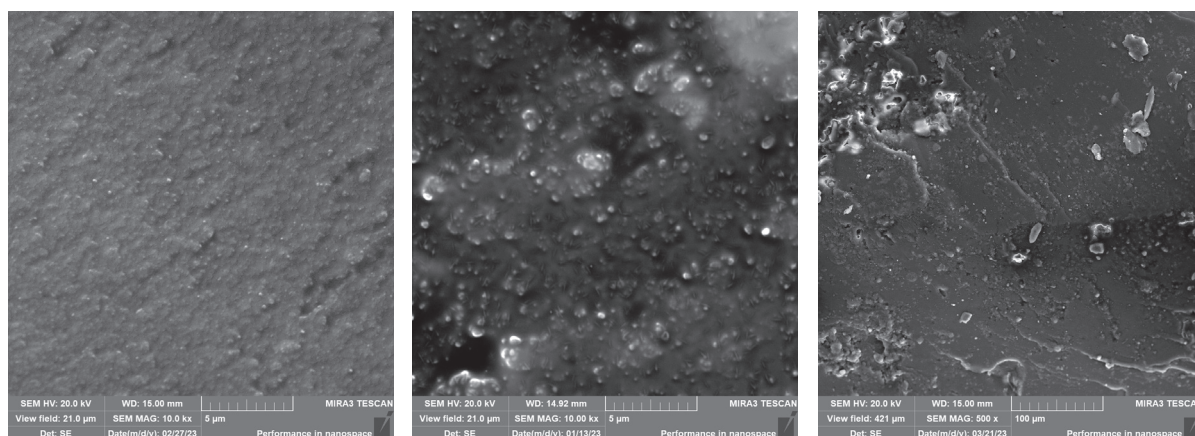
Морфологии разрушенных поверхностей композиционных материалов фенолформальдегидная смола – диоксид кремния, после горячего прессования при 425 К гранул прекурсоров, в зависимости от концентрации диоксида кремния в полимере, представляют собой волокнистую структуру из множества округлых выступов со сглаженными или острыми вершинами и гребнями (рис. 2в, г, д).

Рис. 2. Морфологии разрушенных поверхностей прекурсоров композиционных материалов



а

б



В

Г

Д

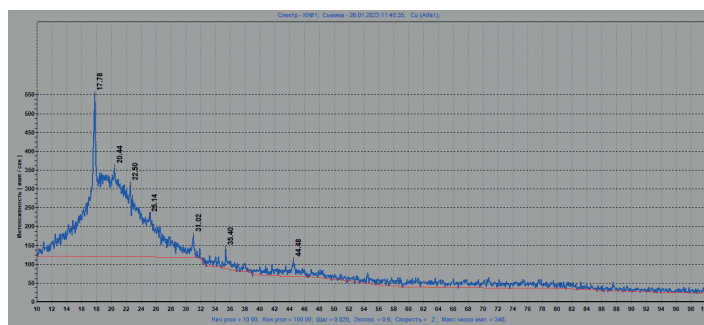
после термообработки при 355 К (а, б) и композиционных материалов фенолформальдегидная смола – диоксид кремния (20 об. %) после горячего прессования при 423 К (в, г, д):

а, в, д – жидкофазное совмещение компонентов прекурсора;

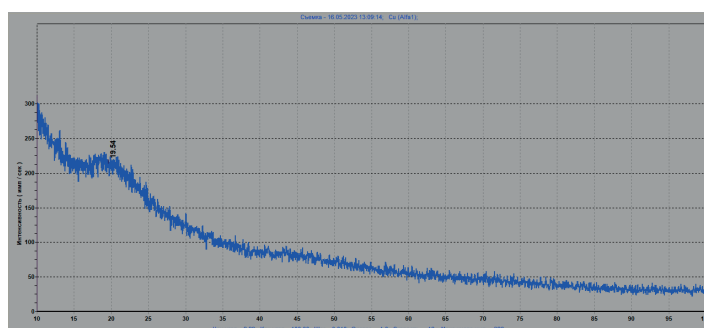
б, г – синтез дисперсной фазы в полимерной матрице

Анализ рентгенограммы композиционного материала фенолформальдегидная смола – диоксид кремния, шихта которого сформирована способом твёрдофазного совмещения исходных компонентов, показывает, что он находится в квазиаморфном состоянии. Рефлексы гексаметилентетрамина сохраняются на рентгенограмме после термообработки при 423 К (рис. 3а). Прекурсоры композиционных материалов фенолформальдегидная смола – диоксид кремния, полученные жидкофазным совмещением компонентов, находятся в аморфном состоянии, как после термообработки при 353 К, так и после горячего прессования при 425 К (рис. 3б, в, г, д).

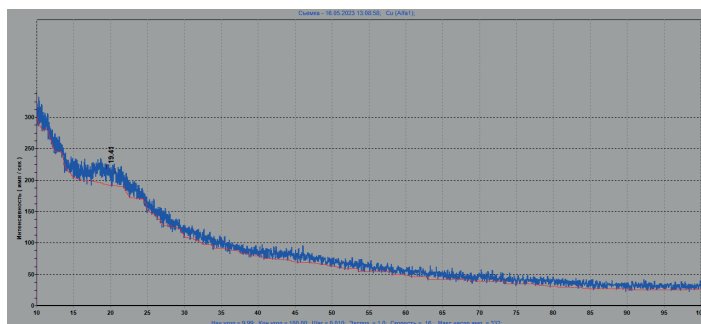
Рис. 3. Рентгенограммы прекурсоров композиционных материалов после термообработки при



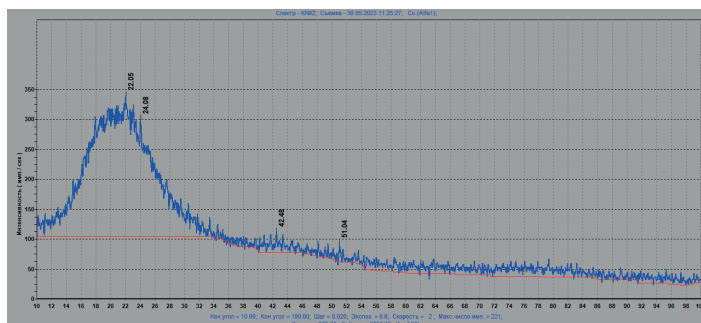
а



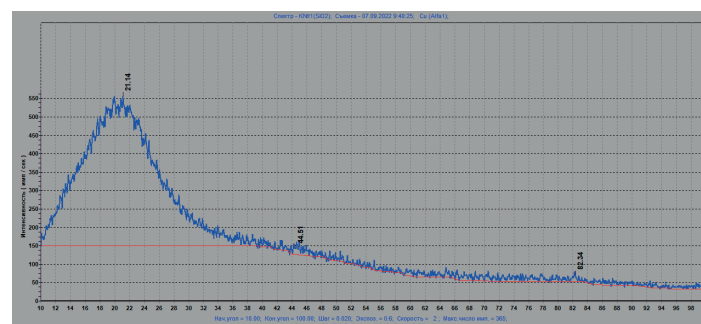
б



В



Г



Д

355 К (б, г) и композиционных материалов фенолформальдегидная смола – диоксид кремния (20 об. %) после горячего прессования при 423 К (а, в, д):

а – способ твёрдофазного совмещения исходных компонентов шихты;

б, в – способ жидкофазного совмещения компонентов шихты;

г, д – синтез дисперсной фазы в полимерной матрице

Увеличение концентрации диоксида кремния в фенолформальдегидной смоле приводит к повышению значений твёрдости и предела прочности при сжатии компактов из связующих фенолформальдегидная смола – диоксид кремния. Твёрдость композиционных материалов, шихта которых получена способом твёрдофазного соединения компонентов, содержащих 5, 10, 20, 30 об. % диоксида кремния составляет 81, 83, 88, 92 HRT₁₅ соответственно; предел прочности при сжатии 150, 157, 165, 175 МПа соответственно. Отжиг после горячего прессования композиционных материалов фенолформальдегидная смола – диоксид кремния после при 473 К приводит к увеличению твёрдости композиционных материалов 88, 92 HRT₁₅, 57, 60 HRT₃₀ и предела прочности при сжатии 156, 163, 170, 183 МПа.

Использование жидкофазных методов получения связующего позволяет повысить твёрдость и предел прочности при сжатии композиционных материалов фенолформальдегидная смола – диоксид кремния. Твёрдость компактов, прекурсоры кото-

рых получены методом жидкофазного совмещения компонентов, при концентрациях диоксида кремния в прекурсорах 5, 10, 20, 30 об. % составляет 29, 36, 41, 46 HRB₁₀₀ соответственно, предел прочности при сжатии 181, 193, 210, 220 МПа соответственно. После отжига при 475 К значения твёрдости композиционных материалов фенолформальдегидная смола – диоксид кремния 35, 40, 45, 54 HRB₁₀₀, предела прочности при сжатии 189, 205, 221, 235 МПа.

Физико-химические характеристики образцов композиционных материалов, прекурсоры которых получены путём синтеза дисперсной фазы в полимерной матрице, близки к значениям физико-химических характеристик образцов компактов, полученных методом жидкофазного совмещения компонентов. Твёрдость образцов композитов при содержании диоксида кремния в смоле 5, 10, 20, 30 об. % составляет 27, 36, 41, 44 HRB₁₀₀ соответственно, предел прочности при сжатии 178, 185, 208, 215 МПа соответственно. После отжига при 475 К значения твёрдости композиционных материалов фенолформальдегидная смола – диоксид кремния 32, 39, 44, 52 HRB₁₀₀, предела прочности при сжатии 189, 200, 215, 230 МПа.

Данные диаграммы деформирования композиционных материалов системы фенолформальдегидная смола – диоксид кремния (30 об. %) показывают, что образцы композиционных материалов, прекурсоры которых получены методами совмещения компонентов в присутствии растворителя, выдерживают большую нагрузку, 66,86 и 69,24 кН соответственно, предшествующую разрушению, чем образцы композиционных материалов (максимальная нагрузка 51,20 кН), шихта которых получена при использовании метода 1 (рис. 4). На кривых нагружения образцов композиционных материалов фенолформальдегидная смола – диоксид кремния (30 об. %), полученных различными технологическими методами, увеличение скорости деформирования образцов отмечается при достижении нагрузки 34, 52, 62 кН соответственно (рис. 4).

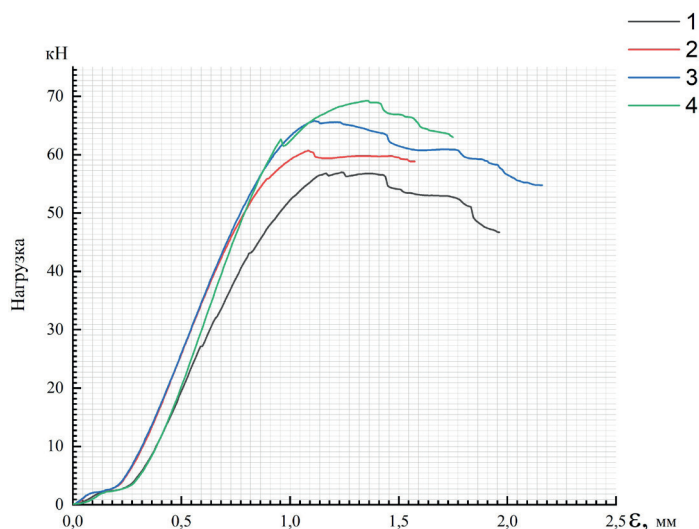


Рис. 4. Диаграмма деформирования (сжатия) композиционных материалов системы фенолформальдегидная смола – диоксид кремния (30 об. %).

Метод получения прекурсоров композиционных материалов:

1 – твёрдофазное совмещение; 2 – синтез; 3 – жидкофазное совмещение

Анализ диаграммы деформирования (сжатия) образцов композиционных материалов системы фенолформальдегидная смола – диоксид кремния показывает, что с увеличением концентрации диоксида кремния в фенолформальдегидной смоле образцы композиционных материалов выдерживают большую нагрузку, до разрушения (рис. 5).

Значения максимальной нагрузки, предшествующей разрушению образцов композитов, при концентрации диоксида кремния в полимерной матрице 5, 10, 20, 30 об. % составляет 56,78; 60,72; 65,58; 69,44 кН соответственно, увеличение скорости деформирования образцов композиционных материалов фенолформальдегидная смола – диоксид кремния начинается при достижении значений нагрузки 43, 47, 50, 62 кН соответственно (рис. 5).

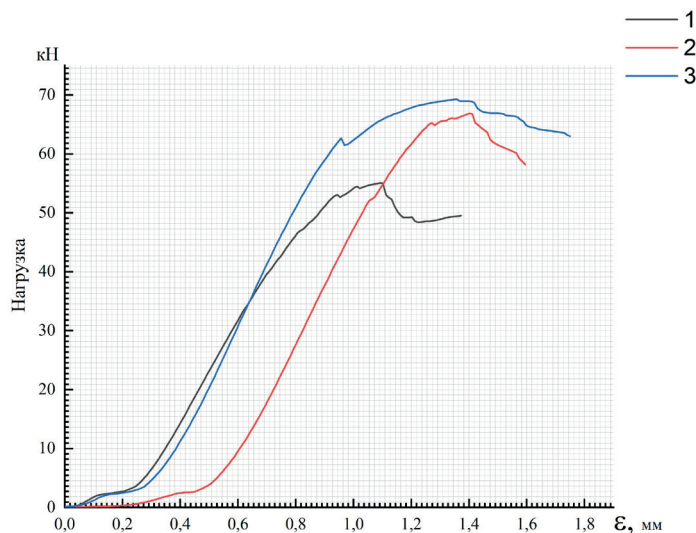


Рис. 5. Диаграмма деформирования (сжатия) композиционного материала системы фенолформальдегидная смола – диоксид кремния. Метод жидкофазного совмещения компонентов прекурсоров. Концентрация диоксида кремния, об. %: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30

Формы кривых нагружения, характеризующих степень деформации образцов композиционных материалов системы фенолформальдегидная смола – диоксид кремния, вне зависимости от применяемого способа совмещения компонентов прекурсоров композиционных материалов и концентрации диоксида кремния в фенолформальдегидной смоле (связующем), подобны и существенно не различаются (рис. 4, 5). При применении, на стадии формирования прекурсоров композиционных материалов, таких методов совмещения компонентов прекурсоров как, жидкофазное совмещение, синтез дисперсной фазы в матрице, а также при увеличении концентрации диоксида кремния в фенолформальдегидной смоле происходит увеличение предела прочности при сжатии образцов композиционных материалов фенолформальдегидная смола – диоксид кремния.

Морфология разрушенной поверхности алмазосодержащего композиционного материала фенолформальдегидная смола – диоксид кремния – алмаз состоит из участков, на которых алмазные зёрна выступают над связкой или расположены в связке и участков алмазосодержащего композиционного материала с отпечатками алмазных зёрен. На поверхности, выступающих из связки алмазных зёрен присутствуют плёнки связующего (рис. 6а). Алмазосодержащий композиционный материал разрушается по связующему, а не по границам раздела связующее – алмаз.

Морфология изношенной поверхности алмазосодержащего композиционного материала фенолформальдегидная смола – диоксид кремния – алмаз, после обработки (круглого шлифования) монокристалла алмаза, представлена алмазными зёрнами со следами сколов и зёрен с плоскими изношенными зонами, с различной степени изношенными участками связки и прослойками связки между зёрен (рис. 6б).

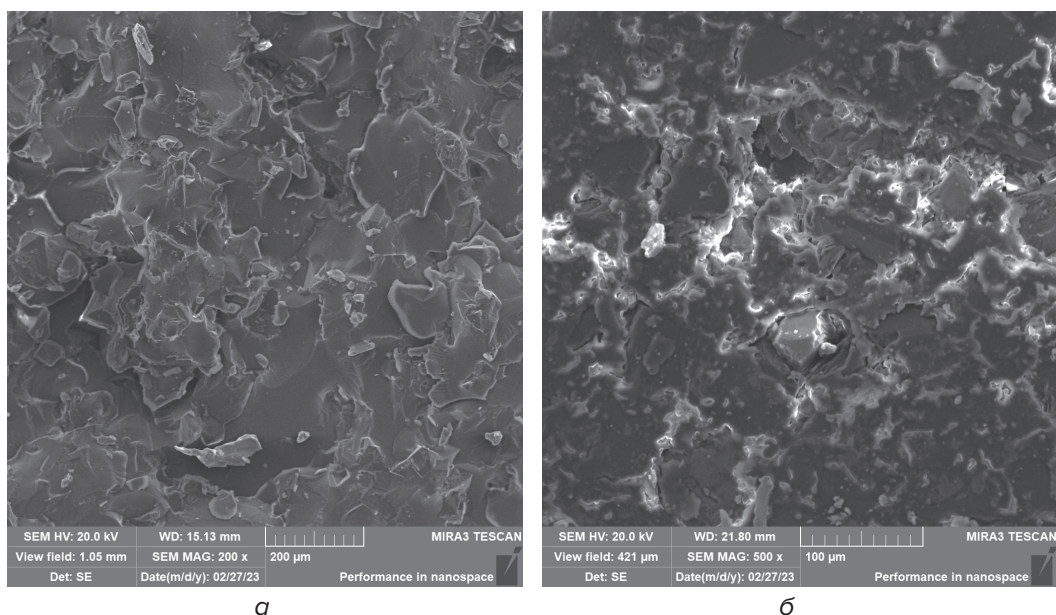


Рис. 6. Морфологии разрушенной поверхности (а) и изношенной поверхности (б) алмазосодержащего композиционного материала фенолформальдегидная смола – диоксид кремния – алмаз

Присутствие на разрушенных поверхностях композиционных материалов фенолформальдегидная смола – диоксид кремния, полученных твёрдофазным совмещением компонентов, участков из округлых выступов и участков с плоскими поверхностями указывает на гетерогенную структуру связующих (рис. 1). Округлые выступы отличаются по физико-химическим характеристикам от прослоек полимера (рис. 1). Формирование гетерогенной структуры композиционных материалов можно связывать с образованием агломератов различного размера из частиц диоксида кремния (5–20 нм) и неравномерным их распределением в фенолформальдегидной смоле. Морфологии разрушенных поверхностей прекурсоров композиционных материалов фенолформальдегидная смола – диоксид кремния, полученных методом жидкофазного совмещения компонентов, представляет собой гетерогенную структуру, и состоят из полимерной матрицы и равномерно распределённых в ней округлых частиц и агломератов из частиц (0,01–0,5 мкм) с различной концентрацией в них кремния (диоксид кремния) (рис. 2а, б). Горячее прессование гранул прекурсора композиционного материала не приводит к существенному изменению микроструктуры компакта из связующего, содержащего диоксид кремния (рис. 2в, д). После горячего прессования прекурсора при 425 К образуется волокнистая структура композиционного материала: в полимерной матрице, наряду с округлыми частицами присутствуют частицы удлинённой формы (рис. 2в, д). Образование округлых частиц и частиц удлинённой формы связано с протекающими при горячем прессовании процессами испарения растворителя (этилового спирта), течением фенолформальдегидной смолы и последующей её полимеризации. Формирование глобулярных структур в композиционных материалах указывает на сильное межчастичное взаимодействие между макромолекулами полимера и наноразмерными частицами диоксида кремния. Структура прекурсора композиционного материала, композиционных материалов, образующихся после горячего прессования прекурсора, полученного синтезом дисперсной фазы в матрице, подобна структуре композиционных материалов, полученных при использовании жидкофазного способа совмещения компонентов (рис. 2б, г). Формирование структуры композиционного материала фенолформальдегидная смола – ди-

оксид кремния, при таком технологическом варианте, протекает в несколько стадий: образование золя, его перехода в гель и расслоение эмульсии. Образующийся при последующей термообработке эмульсии композиционный материал наследует структуру эмульсии. Анализ рентгенограмм, композиционного материала системы фенолформальдегидная смола – диоксид кремния, полученного методом твёрдофазного совмещения компонентов, находится в квазиаморфном состоянии (рис. 3а). Рефлекс на рентгенограмме связующего при $17,78^\circ$ соответствует 100 % рефлексу гексаметилентетрамина, рефлексы при $20,44^\circ$, $22,50^\circ$, $25,14^\circ$ связаны с продуктами неполного взаимодействия гексаметилентетрамина ($-\text{NH}_2$ групп) с фенолформальдегидной смолой ($-\text{OH}^-$ групп), на что также влияет присутствие кинетических препятствий (диоксид кремния), полимеризация фенолформальдегидной смолы не завершается полностью. На рентгенограммах прекурсоров композиционных материалов, полученных по двум другим технологическим способам совмещения компонентов, и композиционных материалов фенолформальдегидная смола – диоксид кремния, отсутствуют рефлексы гексаметилентетрамина (рис. 3б, в, г, д). Гексаметилентетрамин растворяется в фенолоспирте и полностью взаимодействует с фенолформальдегидной смолой при её полимеризации в процессе термической обработки (процесс полимеризации завершается полностью) (рис. 3в, д). Увеличение концентрации диоксида кремния в фенолформальдегидной смоле приводит к повышению твёрдости и предела прочности при сжатии композиционных материалов фенолформальдегидная смола – диоксид кремния, независимо от применяемого, при получении прекурсора композиционного материала способа совмещения компонентов. Введение наноразмерных частиц диоксида кремния в фенолформальдегидную смолу позволяет реализовать несколько механизмов упрочнения: дисперсный – при перераспределении нагрузок с матрицы на частицы и дисперсионный, армирующий эффект наноразмерных (5–20 нм) частиц диоксида кремния, при взаимодействии функциональных групп на поверхности частиц диоксида кремния с функциональными группами фенолформальдегидной смолы. Отжиг при температуре 473 К композиционных материалов фенолформальдегидная смола – диоксид кремния, независимо от способа формирования прекурсоров композиционных материалов, сопровождается повышением физико-химических характеристик (твёрдости, предела прочности при сжатии). Это следует связывать с процессами взаимодействия силанольных ($-\text{OH}^-$) и силоксановых ($\text{Si}-\text{O}$) групп наноразмерного диоксида кремния с $-\text{OH}^-$ группами фенолформальдегидной смолы [7]. Алмазосодержащие композиционные материалы фенолформальдегидная смола – диоксид кремния – алмаз, прекурсоры которых получены жидкофазным совмещением компонентов, синтезом дисперсной фазы в связующем, разрушаются по связующему, а не по границам раздела связующее – алмаз. Об это свидетельствует морфология поверхности разрушения алмазосодержащих композиционных материалов: плёнки связки присутствуют в областях стыков между зёрнами алмаза и на поверхностях алмазных зёрен (рис. 6а). Плёнки связующего прочно связаны с поверхностью алмазных зёрен. Морфология изношенной поверхности алмазосодержащего композиционного материала системы фенолформальдегидная смола – диоксид кремния – алмаз указывает на равномерное изнашивание связки в процессе алмазно-абразивной обработки сверхтвёрдых материалов и алмаза. На поверхности алмазных зёрен, расположенных в связке, присутствуют, в основном, сколы (рис. 6б). Это указывает на то, что зёрна алмаза участвуют в процессе контактного взаимодействия с поверхностью обрабатываемых материалов, разрушаясь при последовательном скалывании отдельных частиц, а не выкрашиваются из связки. Прочность закрепления алмазных зёрен в связке обеспечивает достаточно продолжительный период их работы до разрушения и выкрашивания из алмазосодержащего композиционного материала. Увеличение физико-химических характеристик композиционных материалов фенолформальдегидная

смола – диоксид кремния приводит и к увеличению прочности закрепления зёрен алмазного порошка в связке алмазно-абразивного инструмента, о чём свидетельствуют морфологии разрушенных и изношенных поверхностей алмазосодержащих композиционных материалов (рис. 6).

Изменение способа формирования прекурсора композиционных материалов (связующих) системы фенолформальдегидная смола – диоксид кремния; увеличение концентрации наноразмерного диоксида кремния в фенолформальдегидной смоле; термическая обработка композиционных материалов при 473 К в течение 10 мин позволяет повысить физико-химические характеристики связующего и обеспечить прочное закрепление в нём зёрен алмазного порошка. Это позволяет повысить эффективность применения алмазно-абразивного инструмента при обработке сверхтвёрдых материалов и алмаза. Удельный расход алмаза при обработке монокристаллов алмаза весовой группы 0,66–0,89 карат составляет 53 мг/мг.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение при изготовлении прекурсоров композиционных материалов системы фенолформальдегидная смола – диоксид кремния таких технологических способов совмещения компонентов, как жидкофазное введение дисперной фазы в связующее и синтез дисперсной фазы в связующем, приводит, при сушке образующихся суспензий, к формированию частично полимеризованных гомогенных глобулярных структур прекурсоров, что приводит к увеличению физико-химических характеристик композиционных материалов. Увеличение концентрации диоксида кремния (5, 10, 20, 30 об. %) сопровождается увеличением значений твёрдости и предела прочности при сжатии композиционных материалов фенолформальдегидная смола – диоксид кремния, независимо от их условий синтеза, за счёт реализации механизма дисперсионного упрочнения полимерной матрицы. Меньшие значения физико-химических характеристик композиционных материалов, полученных твёрдофазным совмещением компонентов прекурсора, обусловлены не полным протеканием процесса полимеризации: блокированием границ раздела полимер – уротропин частицами диоксида кремния. Показано, что отжиг приводит к увеличению твёрдости и предела прочности при сжатии композиционных материалов фенолформальдегидная смола – диоксид кремния, что следует связывать с взаимодействием функциональных групп на поверхности частиц диоксида кремния, силанольных ($-\text{OH}^-$) и силоксановых ($\text{Si}-\text{O}$), с функциональными группами ($-\text{OH}^-$) фенолформальдегидной смолы.

Установлено, что физико-химические показатели связующего, состоящего из фенолформальдегидной смолы и наноразмерного диоксида кремния обеспечивают прочное закрепление алмазных зёрен.

ЛИТЕРАТУРА

1. Инструменты из сверхтвёрдых материалов / под. ред. Н. В. Новикова. – М. : Машиностроение, 2005. – 555 с.
2. Волков, Г. М. Материаловедение : учеб. для студентов высш. учеб. заведений / Г. М. Волков, В. М. Зуев. – М. : Академия, 2008. – 400 с.
3. Андреева, А. В. Основы физикохимии и технологии композитов : учеб. пособие / А. В. Андреева. – М. : ИПРЖР, 2001. – 191 с.
4. Упрочнение нано- и микроразмерными частицами хрома электропроводного композиционного материала $\text{Cu}-\text{MMnCr}$ с металлической матрицей на основе меди / С. Л. Бусыгин [и др.] // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. – 2025. – Т. 18, № 3. – С. 392 – 408.
5. Производство композиционных материалов в машиностроении : учеб. пособие / В. Г. Шibaков [и др.]. – М. : КНОРУС, 2008. – 96 с.

6. Принципы создания композиционных полимерных материалов / А. А. Берлин [и др.]. – М. : Химия, 1990. – 238 с.
7. Плиско, Т. В. Структура и свойства дисперсий диоксида кремния в полиэтиленгликоле-400 / Т. В. Плиско, А. В. Бильдюкевич, В. М. Зеленковский // Доклады Национальной академии наук Беларуси. – 2015. – Т. 59, № 3. – С. 51–55.

REFERENCES

1. Novikov N. V. (Ed.) *Instrumenty iz sverhtvyordykh materialov* [Tools made of super-hard materials]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 2005, 555 p. (in Russian).
2. Volkov G. M., Zuev V. M. *Materialovedenie* [Materials Science]. Moscow, Akademija Publ., 2008, 400 p. (in Russian).
3. Andreeva A. V. *Osnovy fizikokhimii i tekhnologii kompozitov* [Fundamentals of physico-chemistry and technology of composites: textbook. stipend]. Moscow, IPRZhR Publ., 2001, 191 p. (in Russian).
4. Busygin S. L., Dovzhenko N. N., Tokmin A. M., i dr. Uprochnenie nano- i mikrorazmernymi chastitsami khroma elektroprovodnogo kompozitsionnogo materiala Cu–MMNCR s metallicheskoj matrice na osnove medi [Hardening with nano- and micro-sized chromium particles of an electrically conductive Cu–MMNCR composite material with a copper-based metal matrix]. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Tehnika i tekhnologii* [Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies], 2025, vol. 18, № 3, pp. 392 – 408. (in Russian).
5. Shibakov V. G., Kalashnikov V. I., Sokolov Ju. A., i dr. *Proizvodstvo kompozitsionnykh materialov v mashinostroenii* [Production of composite materials in mechanical engineering]. Moscow, KNORUS Publ., 2008, 96 p. (in Russian).
6. Berlin A. A., Vol'fson S. A., Oshmyan V. G., Enikolopov N. S. *Printsipy sozdaniya kompozitsionnykh polimernykh materialov* [Principles of creating composite polymer materials]. Moscow, Khimija Publ., 1990, 238 p. (in Russian).
7. Plisko T. V., Bil'dyukevich A. V., Zelenkovskii V. M. Struktura i svoistva dispersii dioksida kremniia v polietilenglikole-400 [Structure and properties of silicon dioxide dispersions in polyethylene glycol-400]. *Doklady Natsionalnoi Akademii Nauk Belarusi* [Doklady of The National Academy of Sciences of Belarus], 2015, vol. 59, № 3, pp. 51–55. (in Russian).

Статья поступила в редакцию 06.06.2025 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СПЕКАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНАЯ СМОЛА – УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЙ ДИОКСИД КРЕМНИЯ

П. А. Костюкевич, А. М. Кузей

Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси,
г. Минск, Республика Беларусь

Методами электронной сканирующей микроскопии, рентгеновского фазового анализа, симультанного термического анализа (дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ) изучены процессы формирования композиционных материалов системы полимер – диоксид кремния. Установлено, что при введении в мономер диоксида кремния на термограммах прекурсоров композиционных материалов появляются экзоэффекты при 483, 545 К. Показано, что диоксид кремния принимает участие в процессе полимеризации мономера и структурообразования композиционных материалов.

Ключевые слова: фенолформальдегидная смола, композиционные материалы, диоксид кремния, термические эффекты

INVESTIGATION OF THE SINTERING PROCESSES OF COMPOSITE MATERIALS PHENOLFORMALDEHYDE RESIN – ULTRADISPERSE SILICON DIOXIDE

P. A. Kostyukevich, A. M. Kuzei

Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Republic of Belarus

The processes of formation of composite materials of the polymer – silicon dioxide system have been studied using electron scanning microscopy, X-ray phase analysis, and simulated thermal analysis (differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis). It has been established that when silicon dioxide is introduced into the monomer, exoeffects appear on thermograms of precursors of composite materials at 483, 545 K. It is shown that silicon dioxide participates in the polymerization of the monomer and the structure formation of composite materials.

Keywords: phenol-formaldehyde resin, composite materials, silica, thermal effects

e-mail: kostyukevichP@yandex.ru

Повышение физико-химических, эксплуатационных характеристик материалов (металлов, полимеров, керамики) достигается изменением их состава и структуры. Наибольший эффект влияния на свойства материалов отмечается при изменении состава и структуры материала. Можно выделить два основных вида структур, формирование которых приводит к кардинальному изменению характеристик материалов: структуру монокристалла и наноразмерную структуру материала. В первом случае размер структурного элемента (зерна) изменяется в макроскопическом масштабе, а во втором в микроскопическом с характерным диапазоном размеров 10–100 нм [1]. Типичным примером монокристаллической и наноразмерной структур можно считать монокристалл (зерно) алюминиево-медного сплава в закалённом (монокристалл) и состаренном состояниях (структуры из зон Гинье – Престона в α -твёрдом растворе) [2]. Материалы, структурными элементами которых являются наноразмерные частицы, могут быть получены искусственным совмещением таких частиц с матричными материалами различными технологическими приёмами [3].

Введение наноразмерных частиц в фенолформальдегидные смолы резольного типа не представляет технологических сложностей, однако ультрадисперсные частицы являются кинетическими препятствиями, ограничивающими взаимодействие между молекулами полимера и гексаметиленetetрамин (отвердителем). С другой стороны, высокая химическая активность наноразмерных частиц, обусловленная присутствием на их поверхности некомпенсированных химических связей, делает возможным их взаимодействие с функциональными группами $-\text{OH}^-$ и $-\text{NH}_2$ компонентов фенольного связующего в процессе его полимеризации.

В работе методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеновского фазового анализа, микрокалориметрии изучены процессы, протекающие при спекании композиционных материалов фенолформальдегидная смола – пирогенный диоксид кремния.

При помощи сканирующего электронного микроскопа MIRA3 TESCAN исследовали микроструктуру композиционных материалов. Рентгеновский фазовый анализ прекурсора и композиционного материала проводили с применением дифрактометра GNR Explorer в монохроматическом Cu_α -излучении.

Прекурсоры композиционных материалов фенолформальдегидная смола – пирогенный диоксид кремния были получены пропитыванием пирогенного диоксида кремния раствором фенолформальдегидной смолы (марка СФП-012А) в этиловом спирте. Концентрация диоксида кремния в фенолформальдегидной смоле составляла 10 и 30 об. %. Суспензии из диоксида кремния и раствора фенолформальдегидной смолы в этиловом спирте (образец сравнения) подвергали термической обработке при 340 К до достижения постоянных значений массы. После термообработки спеки дробили и полученные порошки прекурсоров композиционных материалов прессовали при температуре 420 К и давлении 100 МПа.

Морфологии разрушенных поверхностей спеков фенолформальдегидная смола – диоксид кремния представляют собой совокупность выступов и впадин между ними (рис. 1). Поверхности выступов и впадин формируют округлые выступы (0,1–0,3 мкм) и впадины между ними (рис. 1а, б). Горячее прессование порошков прекурсоров приводит к их спеканию и образованию компактов композиционных материалов фенолформальдегидная смола – диоксид кремния. Структуры поверхностей компактов композиционных материалов такие же, как и морфологии разрушенных поверхностей спеков: представлены округлыми выступами размерами 0,1–0,3 мкм (рис. 1в).

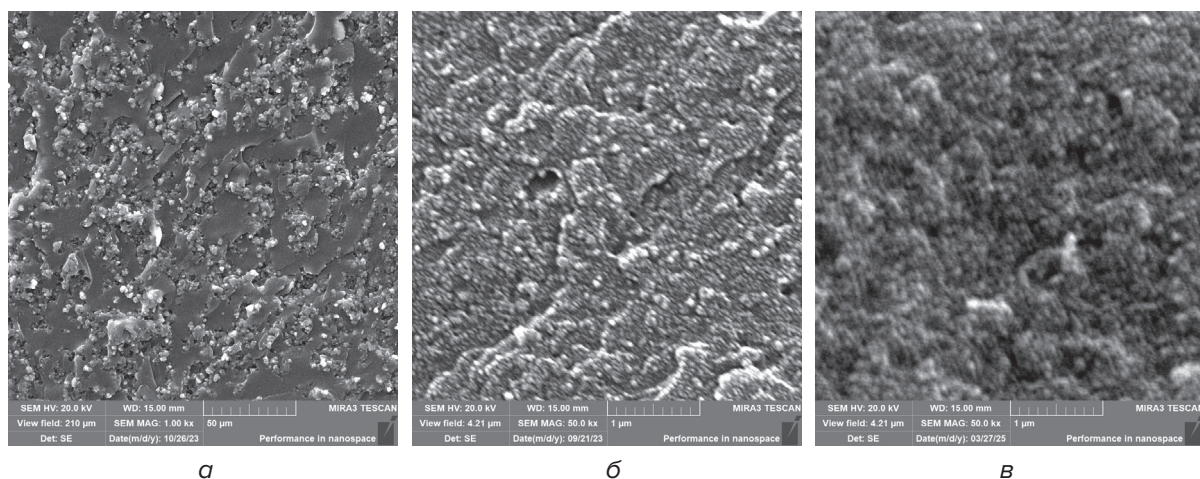
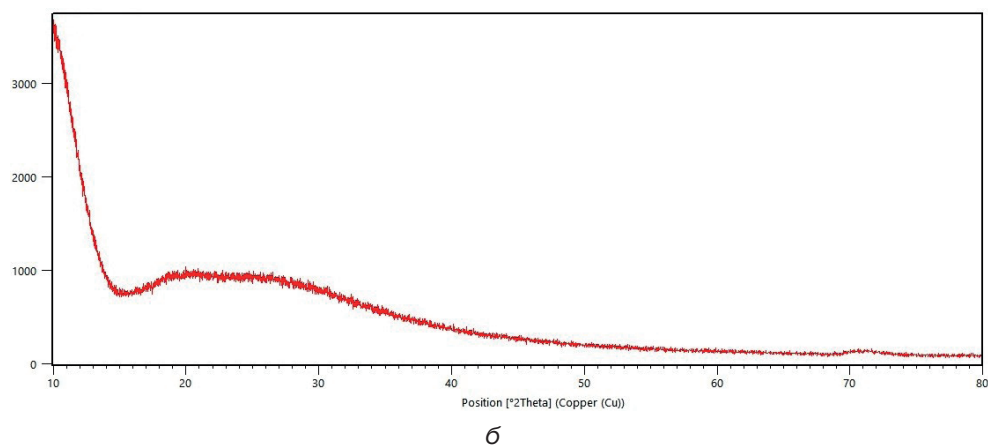
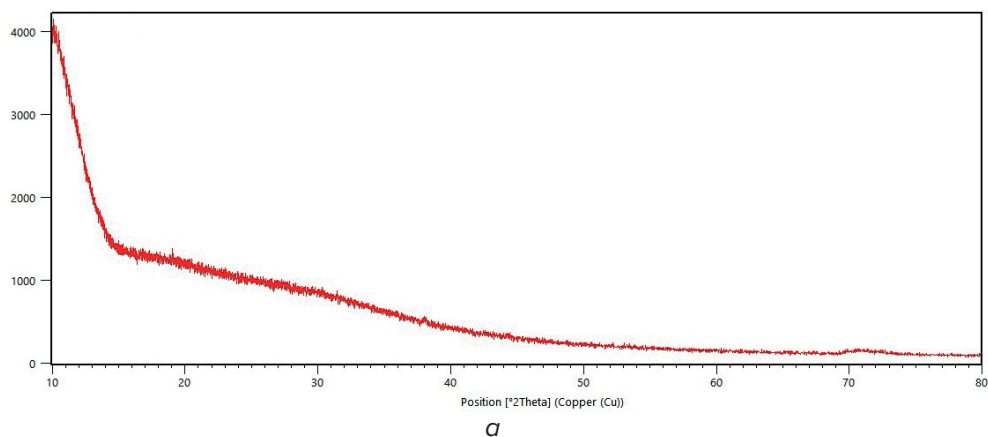


Рис. 1. Морфологии разрушенных поверхностей гранул прекурсоров композиционных материалов (а, б) и композиционного материала (в) полимер – диоксид кремния:

а – фенолформальдегидная смола – 10 об. % диоксид кремния;

б, в – фенолформальдегидная смола – 30 об. % диоксид кремния

По данным рентгеновского фазового анализа прекурсоры композиционных материалов фенолформальдегидная смола – диоксид кремния (10, 30 об. %) и композиционные материалы фенолформальдегидная смола – диоксид кремния (10, 30 об. %) рентгеноаморфны (рис. 2).



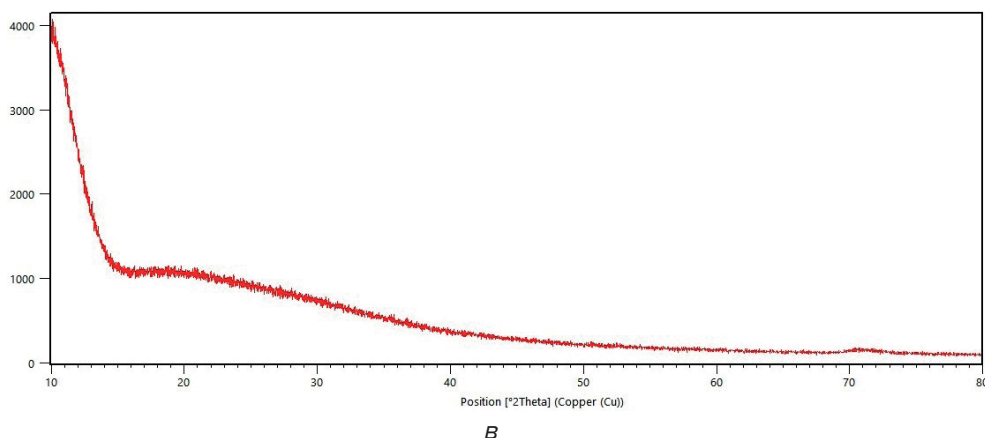
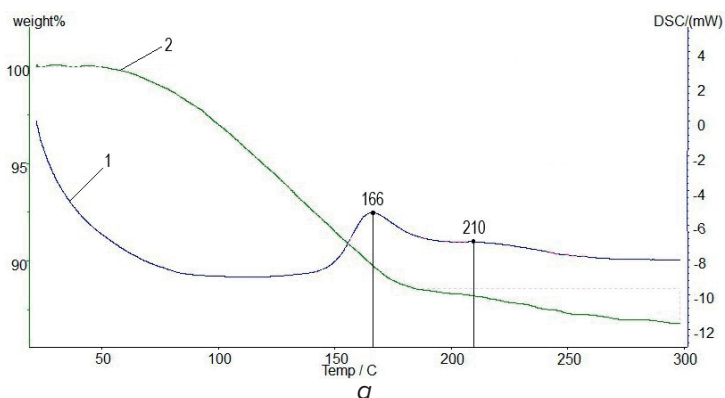


Рис. 2. Рентгенограммы прекурсоров композиционных материалов (а, б) и композиционных материалов (в) фенолформальдегидная смола – диоксид кремния:

а – концентрация диоксида кремния в фенолформальдегидной смоле – 10 об. %;
б, в – концентрация диоксида кремния в фенолформальдегидной смоле – 30 об. %

Нагрев прекурсоров композиционных материалов фенолформальдегидная смола – диоксид кремния (10, 30 об. %) сопровождается термоэффектами и изменением массы (рис. 3). На дифференциальной кривой нагревания прекурсора композиционного материала фенолформальдегидная смола – 10 об. % диоксид кремния присутствуют термоэффекты (экзо-) с максимумами при 439 и 483 К. На дифференциальной кривой нагревания прекурсора композиционного материала фенолформальдегидная смола – 30 об. % диоксид кремния фиксируется термоэффекты (экзо-) при 355, 435, 545 К. Нагрев прекурсора композиционного материала фенолформальдегидная смола – 30 об. % диоксид кремния сопровождается снижением его массы в интервале температур 545–610 К. В интервале температур 495–545 К масса не изменяется. На дифференциальной кривой нагревания образца фенолформальдегидной смолы, полученного по режиму изготовления прекурсоров композиционных материалов фенолформальдегидная смола – (10, 30 об. %) диоксид кремния отмечен термоэффект при 435 К (рис. 3в). Снижение массы образца отмечается во всём температурном интервале нагрева (295–375 К).



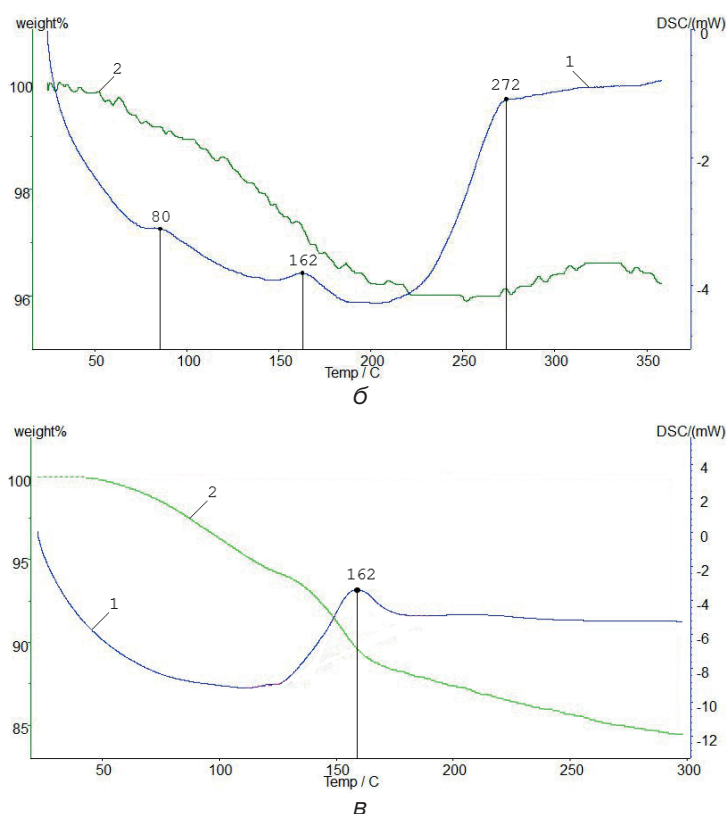


Рис. 3. Графики STA прекурсоров композиционных материалов

фенолформальдегидная смола – диоксид кремния (а, б) и фенолформальдегидной смолы.
 1 – дифференциальная кривая нагревания; 2 – термогравиметрическая кривая (потеря массы):
 а – концентрация диоксида кремния в фенолформальдегидной смоле – 10 об. %;
 б – концентрация диоксида кремния в фенолформальдегидной смоле – 30 об. %

Фенолформальдегидная смола (марка СФП-012А) представляет собой смесь частиц новолачной смолы и гексаметилентетрамина. Отсутствие на рентгенограммах прекурсоров композиционных материалов фенолформальдегидная смола – (10, 30 об. %) диоксид кремния рефлексов гексаметилентетрамина указывает на то, что гексаметилентетрамин присутствует в фенолформальдегидной смоле в форме раствора. Отсутствие рефлексов гексаметилентетрамина и продуктов его взаимодействия с фенолформальдегидной смолой на рентгенограмме композиционного материала фенолформальдегидная смола – 30 об. % диоксид кремния указывает на полную полимеризацию фенолформальдегидной смолы, как и на то, что гексаметилентетрамин полностью взаимодействует с прекурсором композиционного материала (рис. 2в). Термоэффект при 435 К на дифференциальных кривых нагрева фенолформальдегидной смолы, прекурсоров композиционных материалов фенолформальдегидная смола – (10, 30 об. %) диоксид кремния обусловлен процессами полимеризации фенолформальдегидной смолы: взаимодействие $-NH_2$ групп гексаметилентетрамина с $-OH^-$ группами фенолформальдегидной смолы. Снижение массы образцов прекурсоров композиционных материалов при нагреве протекает монотонно, а фенолформальдегидной смолы интенсивно, в интервале температур 400–450 К и совпадает с интервалом протекания термоэффекта с максимумом при 435 К. Подобный характер изменения массы образцов композиционных материалов фенолформальдегидная смола – (10, 30 об. %) диоксид кремния показывает, что диоксид кремния изменяет последовательность и величину термоэффектов, обусловленных с процессами полимеризации фенолформальдегидной смолы (взаимодействия макро-

молекул фенольного полимера с гексаметиленetetрамин). Термоэффект при 355 К на дифференциальной кривой нагрева прекурсора композиционного материала фенолформальдегидная смола – 30 об. % диоксид кремния следует связывать с процессами взаимодействия в частично полимеризованном растворе фенолформальдегидной смолы – гексаметиленetetрамин – этанол, а термоэффект при 435 К – взаимодействие фенолформальдегидной смолы с гексаметиленetetрамином в вязко-пластичном состоянии. Термоэффект при 483 К на дифференциальной кривой нагрева прекурсора композиционного материала фенолформальдегидная смола – 10 об. % диоксид кремния и термоэффект при 545 К на дифференциальной кривой нагрева прекурсора композиционного материала фенолформальдегидная смола – 30 об. % диоксид кремния следует связывать с процессом взаимодействия непрореагировавшего гексаметиленetetрамина (групп $-\text{NH}_2$) с фенолформальдегидной смолой ($-\text{OH}^-$ группами) из-за присутствия наноразмерных частиц диоксида кремния, которые смещают процессы взаимодействия между ними, являясь кинетическими препятствиями, в область более высоких температур (485, 545 К), чем температура полимеризации (435 К) фенолформальдегидной смолы. Термоэффект при 545 К не связан с процессами, протекающими с изменением массы; разложением гексаметиленetetрамина и процессом полимеризации фенолформальдегидной смолы (рис. 3а). В интервале температур 495–545 К увеличение скорости нагрева образца прекурсоров не сопровождается изменением массы, хотя в этом температурном диапазоне происходит термическое разложение гексаметиленetetрамина и деструкция фенолформальдегидной смолы [4]. Термоэффекты при 483, 545 К следует связывать с процессами взаимодействия силанольных $-\text{OH}^-$ групп, а также силоксановых групп ($\text{Si}-\text{O}$) – наноразмерного диоксида кремния с группами $-\text{OH}^-$ фенолформальдегидной смолы и продуктами полимеризации (NH_3) фенолформальдегидной смолы [5]. Повышение термической устойчивости композиционного материала фенолформальдегидная смола – диоксид кремния обусловлено участием в процессе полимеризации фенолформальдегидной смолы наноразмерного диоксида кремния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Морфологии разрушенных поверхностей прекурсоров композиционных материалов и композиционного материала указывают на термическую устойчивость глобулярных структур как в прекурсорах, так и в композиционных материалах. Множественное взаимодействие между макромолекулами фенолформальдегидной смолы и наноразмерными частицами диоксида кремния приводит к расслоению суспензий раствор фенолформальдегидной смолы – диоксид кремния на фазы и получению прекурсора композиционного материала фенолформальдегидная смола – диоксид кремния. Формирование глобулярных структур в прекурсорах и композиционных материалах свидетельствует о сильном межчастичном взаимодействии между диоксидом кремния и макромолекулами фенолформальдегидной смолы, которое и приводит к появлению серии термоэффектов на кривых STA. Эти термоэффекты отражают стадии взаимодействия фенолформальдегидной смолы с гексаметиленetetрамином, в прослойках полимера между глобулами, (термоэффекты при 353, 435 К) и фенолформальдегидной смолы с диоксидом кремния (483, 545 К).

ЛИТЕРАТУРА

1. Модифицирование медных сплавов ультрадисперсными порошками / М. Ю. Малькова, А. Н. Задранов, И. Н. Герасимова, Т. Г. Грушева // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Инженерные исследования. – 2022. – Т. 23, № 1. – С. 57–64. – DOI: 10.22363/2312-8143-2022-23-1-57-64.
2. Гольдштейн, М. И. Металлофизика высокопрочных сплавов : учеб. пособие / М. И. Гольдштейн, В. С. Литвинов, Б. М. Бронифин. – М. : Металлургия, 1986. – 310 с.

3. Производство композиционных материалов в машиностроении : учеб. пособие / В. Г. Шибakov [и др.]. – М. : КНОРУС, 2008. – 96 с.
4. Виткалова, И. А. Технологии получения и свойства фенолформальдегидных смол и композиций на их основе / И. А. Виткалова, А. С. Торлова, Е. С. Пикалов // Научное обозрение. Технические науки. – 2017. – № 2. – С. 15–28. – Mode of access: <https://science-engineering.ru/ru/article/view?id=1156>.
5. Плиско, Т. В. Структура и свойства дисперсий диоксида кремния в полиэтиленгликоле-400 / Т. В. Плиско, А. В. Бильдюкевич, В. М. Зеленковский // Доклады Национальной академии наук Беларуси. – 2015. – Т. 59, № 3. – С. 51–55. – Mode of access: <https://doklady.belnauka.by/jour/article/view/102/102>.

REFERENCES

1. Mal'kova M. Ju., Zadiranov A. N., Gerasimova I. N., Grusheva T. G. Modifitsirovanie mednykh splavov ul'tradispersnymi poroshkami [Modification of copper alloys with ultrafine powders]. *Vestnik Rossiiskogo universiteta druzhby narodov. Seriya: Inzhenernye issledovaniya* [RUDN Journal of Engineering Research], 2022, vol. 23, № 1, pp. 57–64. (in Russian). DOI: 10.22363/2312-8143-2022-23-1-57-64.
2. Gol'dshten M. I., Litvinov V. S., Bronfin B. M. *Metallofizika vysokoprochnykh splavov* [Metallophysics of high-strength alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986, 310 p. (in Russian).
3. Shibakov V. G., Kalashnikov V. I., Sokolov Ju. A., i dr. *Proizvodstvo kompozitsionnykh materialov v mashinostroenii* [Production of composite materials in mechanical engineering]. Moscow, KNORUS Publ., 2008, 96 p. (in Russian).
4. Vitkalova I. A., Torlova A. S., Pikalov E. S. Tekhnologii polucheniya i svoistva fenolformal'degidnykh smol i kompozitsii na ikh osnove [Production technologies and properties of phenol-formaldehyde resins and compositions based on them]. *Nauchnoe obozrenie. Tekhnicheskie nauki* [Scientific Review. Technical Sciences], 2017, № 2, pp. 15–28. (in Russian). Available at: <https://science-engineering.ru/ru/article/view?id=1156>.
5. Plisko T. V., Bil'dyukevich A. V., Zelenkovskii V. M. Struktura i svoistva dispersii dioksida kremniya v polietilenglikole-400 [Structure and properties of silicon dioxide dispersions in polyethylene glycol-400]. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of The National Academy of Sciences of Belarus], 2015, vol. 59, № 3, pp. 51–55. (in Russian). Available at: <https://doklady.belnauka.by/jour/article/view/102/102>.

Статья поступила в редакцию 06.06.2025 г.

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ОТЛИВОК ИЗ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЧУГУНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВСТАВОК-ХОЛОДИЛЬНИКОВ

¹А. В. Котков, ²А. Т. Волочко,
³Н. К. Турсунов, ²М. С. Ковалько

¹Открытое акционерное общество «Лидский литейно-механический завод»,
г. Лида, Республика Беларусь

²Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси,
г. Минск, Республика Беларусь

³Ташкентский государственный транспортный университет,
г. Ташкент, Республика Узбекистан

В статье рассмотрены основные способы повышения конструкционной прочности ответственных отливок, получаемых из синтетических чугунов. Проведено компьютерное моделирование процессов кристаллизации расплава чугуна при литье в облицованный кокиль с использованием металлических вставок-холодильников и сравнительные исследования структуры и свойств экспериментально полученных отливок. На примере отливки фрикционного клина показано, что использование регулируемой и направленной скорости кристаллизации для ее рабочих поверхностей позволяет изменять структурное состояние ее поверхности, диспергировать структуру пластинчатой графитовой фазы до 10 раз, а ее металлической основы (перлита) с 1,4 до 0,3 мкм, что приводит к значительному повышению его прочностных свойств.

Ключевые слова: синтетический чугун, фрикционный клин, вставка-холодильник, отбел, пластинчатый графит, перлит, конструкционная прочность

FORMATION OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF CASTINGS FROM SYNTHETIC CAST IRON USING COOLING INSERTS

¹A. V. Kotkov, ²A. T. Volochko,
³N. K. Tursunov, ²M. S. Kovalko

¹Open Joint Stock Company "Lida Foundry and Mechanical Plant",
Lida, Republic of Belarus

²Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Republic of Belarus

The article discusses the main methods for increasing the structural strength of critical castings made from synthetic cast irons. Computer modeling of the crystallization processes of molten cast iron during casting into a lined mold using metal inserts-coolers and comparative studies of the structure and properties of experimentally obtained castings were carried out. Using the example of a friction wedge casting, it is shown that the use of adjustable and directed crystallization rates for its working surfaces allows changing the structural state of its surface, dispersing the structure of the lamellar graphite phase up to 10 times, and its metal base (pearlite) from 1,4 to 0,3 μm , which leads to a significant increase in its strength properties.

Keywords: synthetic cast iron, friction wedge, insert cooler, bleaching, lamellar graphite, pearlite, structural strength

e-mail: tehotdellmz@gmail.com

ВВЕДЕНИЕ

Развитие промышленности непрерывно связано с повышением качества используемых материалов, увеличения их механических и эксплуатационных свойств, а также уменьшения себестоимости производимых из этих материалов различных изделий. Железоуглеродистые сплавы по сравнению с другими классами материалов обладают некоторыми, присущими только им, преимуществами, обуславливающим их широкое использование в различных отраслях промышленности. В свою очередь, среди железоуглеродистых сплавов для получения отливок наиболее часто используются чугуны различных структурных классов (серые, высокопрочные, сталистые, половинчатые, белые и др.). Большой объем выпуска чугунного литья обуславливается лучшими литейными и технологическими свойствами чугуна по сравнению с другими железоуглеродистыми сплавами, более низкой температурой плавления, хорошей обрабатываемостью резанием, а также некоторыми уникальными, присущими только им особенностями – малой чувствительностью к дефектам поверхности, высокой демпфирующей способностью, меньший, чем у стали, удельный вес, а также повышенной теплопроводностью. Все это открывает возможности для их использования практически в любых отраслях промышленности. При этом, наибольшая часть чугунного литья используется для производства отливок в машиностроении, железнодорожном транспорте и автомобилестроении.

Среди железоуглеродистых сплавов для производства отливок различного назначения чаще всего используются серые чугуны (СЧ) с пластинчатой формой графита. СЧ обладают значительно меньшим уровнем механических и эксплуатационных свойств, чем высокопрочные чугуны с шаровидной формой графита. Вопреки этому, благодаря своим высоким литейным свойствам (низкая температура кристаллизации, высокая текучесть в жидком состоянии, малая усадка) и низкой стоимости, СЧ до сих пор служит основным материалом для получения широкой номенклатуры отливок. Наиболее часто производятся классические серые чугуны (марки СЧ15, 20, 25 и т. д.), серые фрикционные (как правило, с повышенным содержанием фосфора), антифрикционные и низколегированные (марки АСЧ, АВЧ и др.) [1].

С точки зрения освоения новых видов узлов и агрегатов в промышленности РБ, в том числе экспортоориентированной продукции, перспективным видится развитие направлений по разработке технологий получения качественных сплавов на основе СЧ – специальных чугунов с высокой конструктивной прочностью для производства изде-

лий, работающих в условиях трения и повышенных динамических нагрузок. Под конструктивной прочностью понимают комплекс прочностных свойств, которые находятся в наибольшей корреляции со служебными свойствами данного изделия и обеспечивают длительную и надежную работу узла или агрегата при заданных условиях эксплуатации. Повышение конструктивной прочности открывает также возможности уменьшения массы отливок, что позволяет использовать данные материалы при производстве деталей тормозных устройств, механизмов сцепления, различных механизмов трения [2–4], а также в авиадвигателестроении для малой авиации, в том числе для беспилотных летательных аппаратов [5].

Помимо изучения влияния состава исходного сырья на структуру и свойства отливок, важным фактором, определяющим эксплуатационные свойства изделий из СЧ, является тип и дисперсность их структуры. Исследования по этой тематике [6, 7] указывают, что на размер и морфологию структурных составляющих главным образом влияют процессы модифицирования и условий кристаллизации отливок. При этом стоит отметить, что изменение условий затвердевания отливки за счет создания различных скоростей кристаллизации по ее сечению, позволяет формировать градиентный тип структуры, обеспечивающий необходимые свойства в наиболее нагруженных ее местах [8].

В железнодорожном транспорте используется большое количество отливок, работающих в условиях повышенного трения и значительных динамических нагрузок. Одним из таких ответственных изделий в составе грузовой тележки железнодорожного вагона является фрикционный клин гасителя колебаний (ФКГК). Клин фрикционный представляет собой важный компонент, разработанный для инсталляции в интервале между вертикальной частью рессорного отверстия и наклонной фаской боковой рамы тележки грузового вагона (рис. 1). ФКГК служит неотъемлемой частью узла, ответственного за снижение уровня колебаний, возникающих во время движения вагона, играя ключевую роль в обеспечении безопасности и стабильности. От качества данного компонента в значительной мере зависит протяженность периода безремонтной эксплуатации подвижного состава [9]. Одним из наиболее эффективных и качественных методов изготовления данной отливки является метод литья в облицованный кокиль. Кристаллизация отливки в форме проходит равномерно, что позволяет добиться однородности структуры и твердости на рабочей зоне отливки, а регулировать показатели можно за счёт толщины облицовочного слоя кокиля. Так же значительное преимущество заключается в чистоте поверхности рабочей зоны, отливки имеют высокий уровень точности и отличаются гладкой поверхностью.

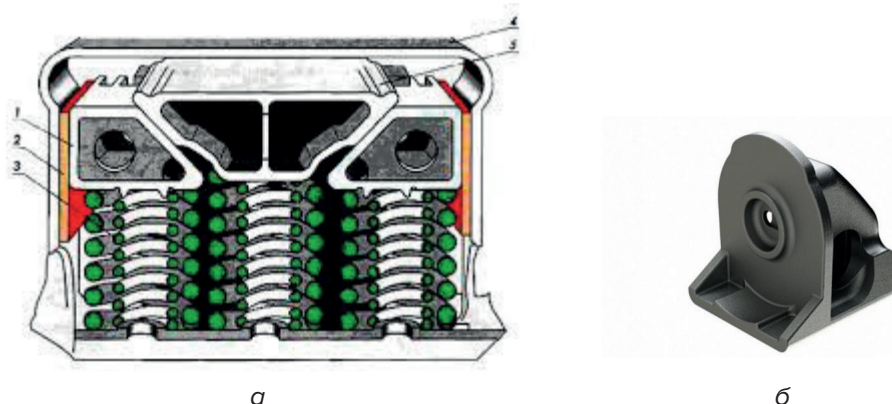


Рис. 1. Центральная ступень рессорного подвешивания тележки (а) и общий вид отливки ФКГК (б) [9]:

1 – фрикционный клин; 2 – фрикционная планка; 3 – рессорный комплект; 4 – боковая рама; 5 – наддрессорная балка

ФКГК, является быстро изнашиваемой деталью, то есть средний пробег у фрикционных клиньев из серого чугуна до замены составляет около 100 тыс. км. Годовая потребность в ФКГК, только при ремонтах, составляет более ста тысяч штук. При этом приблизительно 300 т чугуна при истирании фрикционного клина расходуется безвозвратно. Поэтому актуальными задачами является разработка новых материалов для ФКГК, включая оптимизацию их состава и технологий получения, а также совершенствование конструкции самого фрикционного клина.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Отливки из ФКГК получали в условиях ОАО «ЛЛМЗ» путем выплавки синтетических чугунов (табл. 1) в индукционной печи ИЧТ 2,5/1-С4 и заливки расплава в облицованный кокиль при температуре 1350–1400 °С. Кристаллизация отливок протекала двумя сравнительными способами: с использованием металлических вставок-холодильников и вставки из плакированной смеси (рис. 2). Данные вставки размещались в форме для изменения скорости кристаллизации расплава и формирования рабочей поверхности клина, испытывающей наибольшие истирающие нагрузки.

Табл. 1

Химический состав выплавляемого синтетического чугуна

Массовая доля элементов, %					
C	Si	Mn	не более		
			S	P	Cr
3,03	1,42	0,79	0,04	0,04	0,23

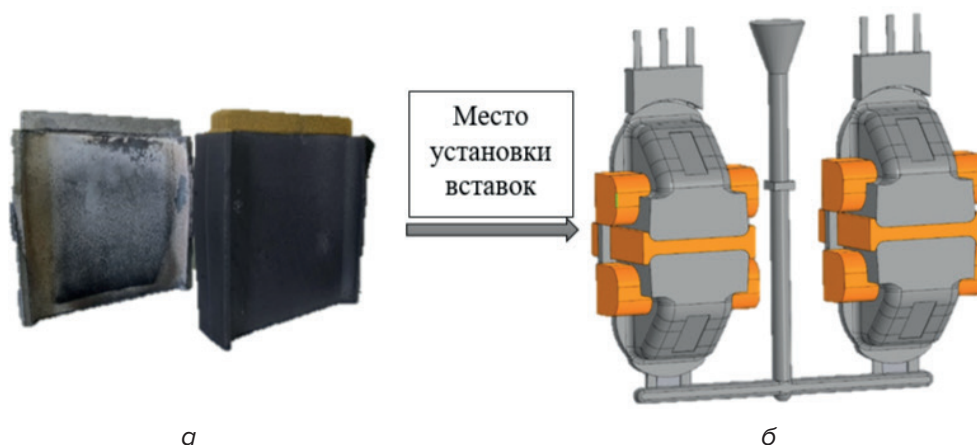


Рис. 2. Металлическая вставка-холодильник и вставка из плакированной смеси (а) и модель литниково-питающей системы отливки со стержнями (б)

Испытания механических свойств, полученных образцов отливок, проводили согласно ГОСТ 9012-59, ГОСТ 9013-59, ГОСТ 1497-73 с использованием твердомеров ТШ-2М, ТК-2М и универсальной разрывной машины WDW-100E. Оценку микроструктуры указанных сплавов проводили в соответствии ГОСТ 3443-77 на металлографическом комплексе МИКРО 200.

Моделирование процесса кристаллизации расплава в форме в зависимости от времени и количества образовавшейся твёрдой фракции осуществляли с использованием программного обеспечения Pro CAST.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Компьютерное моделирование процесса разливки синтетического чугуна в облицованный кокиль со вставкой-холодильником показывает, что после полной заливки формы (рис. 3а) начало кристаллизации наступает в течение 32 с, количество твердой фракции в отливке при этом составляет около 7,7 % (рис. 3б).

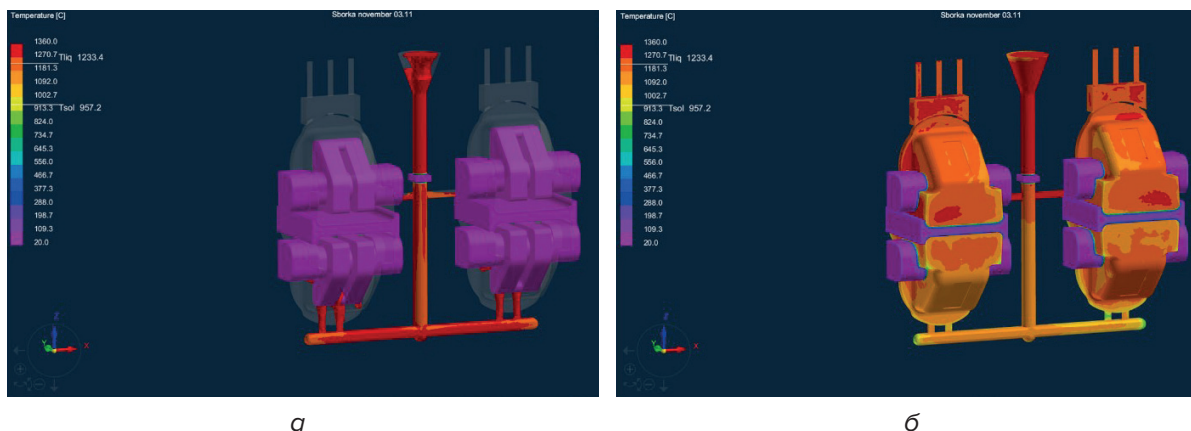


Рис. 3. Моделирование распределения температуры в теле отливки в зависимости от времени после момента разливки:
а – 2,8 с; б – 32,4 с

После 114 с кристаллизации расплава в кокиле количество твердой фракции составляет 80 %, а после 10 мин – 100 % закристаллизовавшийся расплав. Наибольшая скорость кристаллизации наблюдается при использовании металлических вставок-холодильников (расположенные слева на модели литниково-питающей системы ЛПС). Так, проведенное моделирование показывает, что после 32 с поверхность отливки клина, контактирующая со вставками, имеет полностью закристаллизованную структуру (рис. 4).

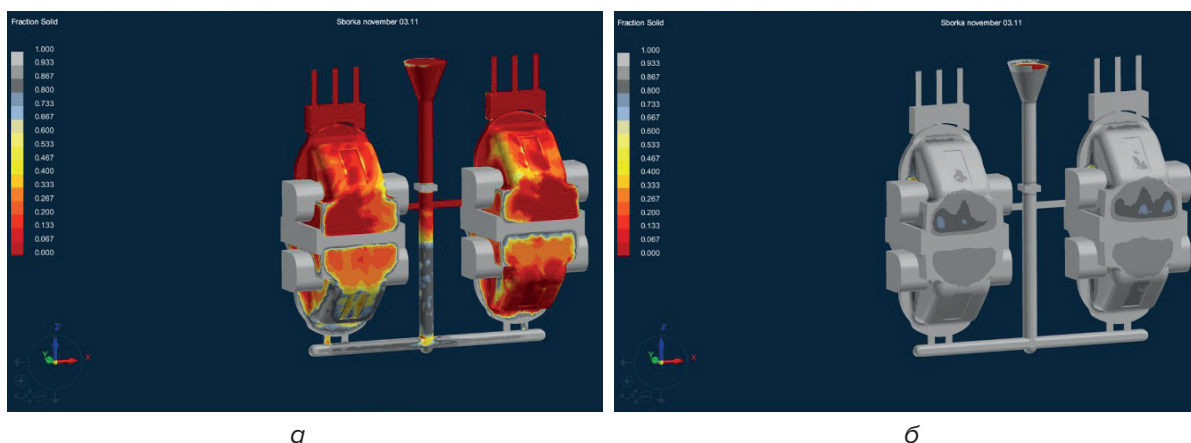
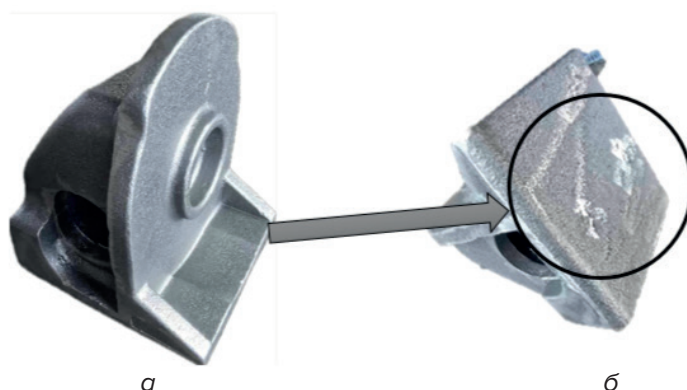


Рис. 4. Моделирование распределения твердой фракции в теле отливки в зависимости от времени ее кристаллизации:
а – 32 с; б – 54 с

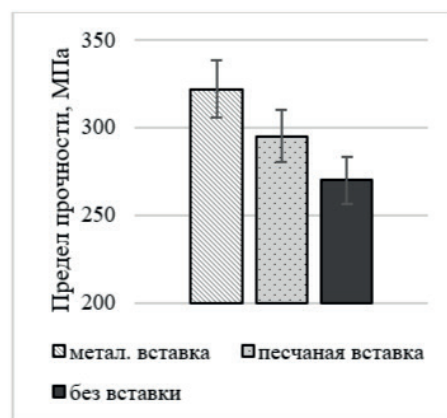
Технология литья в облицованный кокиль с целью формирования различной структуры по сечению отливки позволяет создавать градиент скоростей охлаждения в ней от 5–20 °С/с до 200–400 °С/сек, что приводит к формированию структур различного фазового состояния в сплаве. Структурообразование неоднородных фаз в отливке

приводит к получению различных свойств на поверхности и в сердцевине рабочей поверхности клина.

Так, исследование распределения твердости в рабочей поверхности клина (рис. 5а, б) по сечению показывает, что в случае использования металлических вставок-холодильников и технологии литья в облицованный кокиль твердость на поверхности и внутри отливки может отличаться практически в 2 раза (рис. 5в). При этом, эти же отливки клина обладают большей на 15 % прочностью в сравнении с отливками, полученными с использованием вставки из плакированной смеси и на 20 % в сравнении с отливкой клина из СЧ35, полученного в разовой песчаной форме (рис. 5г).



в



г

ВПС – вставка из плакированной смеси; ВМХ – металлическая вставка-холодильник

Рис. 5. Пример полученной отливки ФКГК (а), его исследуемая поверхность (б) и ее сравнительные механические свойства (в – твердость HВ; г – прочность σ_b , МПа)

Проведенные механические испытания (измерение твердости) показывают, что глубина зоны отбела отливки клина составляет порядка 4–5 мм при использовании металлических холодильников. Увеличение скорости кристаллизации отливки сказывается на его структуре, что и приводит к изменению ее свойств по сечению. Проведенные структурные исследования показывают, что создание градиентных скоростей кристаллизации приводит не только к изменению структурного состояния поверхности чугуна, но и к измельчению структуры в сердцевине отливки (рис. 6).



Рис. 6. Микроструктура ФКГК, полученного с использованием металлического холодильника (а) и вставки из плакированной смеси (б), $\times 1000$, травление 4%-ный раствор HNO_3

Фрикционный клин, полученный с металлической вставкой-холодильником (рис. 6а), характеризуется структурой ледебурита и включений игл первичного цемента на его поверхности. Сердцевина клина представляет собой перлитную матрицу (дисперсностью ПД0,3-0,5 по ГОСТ 3443) с равномерно расположенными в ней включениями пластинчатого графита извилистой формы средней длины 25–30 мкм. Сердцевина клина, полученного с использованием вставки из плакированной смеси, имеет также перлитную матрицу, но с более низкой дисперсностью (ПД1,0-1,4 по ГОСТ 3443), а размер графитовых включений составляет 180–350 мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на примере отливки ФКГК (фрикционный клин гасителя колебаний), полученной в производственных условиях ОАО «ЛМЗ», проведенное компьютерное моделирование и исследования структуры и свойств синтетических чугунов. Проведенные исследования показывают возможность изменения структурного состояния рабочей поверхности отливки по сечению с последующим улучшением ее прочностных свойств. Так, увеличение скорости кристаллизации за счет использования вставок-холодильников для наиболее ответственной поверхности отливки в 10–15 раз, позволяет формировать ледебуритно-цементитную структуру на ее поверхности, что приводит к увеличению ее твердости до 550 НВ. Увеличение скорости охлаждения расплава в форме также приводит и к измельчению структуры в сердцевине отливки, что отображается в увеличении ее прочности на 15–20 % в сравнении с традиционным литьем. В целом, использование регулируемой скорости кристаллизации таких ответственных отливок как фрикционный клин, позволяет увеличивать их конструкционную прочность, износостойкость, несущую способность и уменьшить брак при литье, что особенно важно при уменьшении массы изделий и получения качественного литья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чугун : справ. изд. / под ред. А. Д. Шермана и А. А. Жукова. – М. : Металлургия, 1991. – 576 с.
2. Леушин, И. О. Современные тренды производства чугунного литья / И. О. Леушин, А. Г. Панов // Черные металлы. – 2021. – № 7. – С. 32–40.
3. Болдырев, Д. А. Ключевые параметры процессов модифицирования при получении графитизированных конструкционных чугунов / Д. А. Болдырев, Л. И. Попова // Технология металлов. – 2024. – № 8. – С. 39–48.
4. Чайкин, А. В. Теория и практика модифицирования ответственных железнодорожных отливок из серого чугуна высоких марок / А. В. Чайкин // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2024. – Т. 80, № 5. – С. 37–44.
5. Перспективы чугуна и задачи материаловедения чугуна для авиадвигателестроения / А. Г. Панов [и др.] // Литейное производство. – 2024. – № 7. – С. 8–12.

6. Influence of Casting Materials on the Microstructure and Mechanical Properties of Gray Cast Iron for Cylinder Liners / Du Shouquan [et al.] // International Journal of Metalcasting. – 2024. – DOI: 10.1007/s40962-024-01413-6.
7. Investigation of the Effects of Filling Speed, Casting Temperature and Metallurgical Quality on Fluidity of Lamellar Graphite Cast Iron at Different Section Thicknesses / Sami Köse [et al.] // International Journal of Metalcasting. – 2024. – DOI: 10.1007/s40962-024-01301-z.
8. Получение марочных железоуглеродистых сплавов и отливок из них с градиентной структурой с использованием низкосортных железосодержащих отходов при двухстадийном процессе их производства (дуплекс-процесс) / А. Т. Волочко, [и др.] // Литейное производство и металлургия 2024. Беларусь : сб. тр. 32-й междунар. науч.-техн. конф. – 2024. – С. 25–32.
9. Туракулов, М. Р. Фрикционный клин гасителя колебаний тележек грузовых вагонов из синтетического чугуна / М. Р. Туракулов, Н. К. Турсунов, С. З. Юнусов // Universum: технические науки. – 2024. – № 2 (119). – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/friktsionnyy-klin-gasitelya-kolebaniy-telezhek-gruzovyh-vagonov-iz-sinteticheskogo-chuguna>. – Дата доступа: 02.06.2025.

REFERENCES

1. Sherman A. D., Zhukov A. A. *Chugun* [Cast iron]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1991, 576 p. (in Russian).
2. Leushin I. O., Panov A. G. Sovremennye trendy proizvodstva chugunnogo lit'ya [Current trends in cast iron production]. *Chernye metally* [Black Metals], 2021, № 7, pp. 32–40. (in Russian).
3. Boldyrev D. A., Popova L. I. Klyuchevye parametry processov modifitsirovaniya pri poluchenii grafityzirovannykh konstruksionnykh chugunov [Key parameters of modification processes in the production of graphitized structural cast irons]. *Metall Technology*, 2024, № 8, pp. 39–48. (in Russian).
4. Chaikin, A. V. Teoriya i praktika modifitsirovaniya otvetstvennykh zheleznodorozhnykh otlivok iz serogo chuguna vysokikh marok [Theory and practice of modifying critical railway castings made of high-grade gray cast iron]. *Chernaya metallurgiya. Byulleten' nauchno-tekhnicheskoi i ekonomicheskoi informatsii* [Ferrous metallurgy. Bulletin of scientific, technical and economical information], 2024, vol. 80, № 5, pp. 37–44. (in Russian).
5. Panov A. G., Gurtovoi D. A., Shaekhova I. F., i dr. Perspektivy chuguna i zadachi materialovedeniya chuguna dlya aviadvigatelsestroeniya [Prospects for cast iron and challenges for cast iron materials science in aircraft engine manufacturing]. *Liteinoe proizvodstvo* [Foundry production], 2024, № 7, pp. 8–12. (in Russian).
6. Du Shouquan, Chen Chaoyang, Chen Ruirun, Wang Qi, Cui Xiangyin, Song Qiang. Influence of Casting Materials on the Microstructure and Mechanical Properties of Gray Cast Iron for Cylinder Liners. *International Journal of Metalcasting*, 2024. DOI: 10.1007/s40962-024-01413-6.
7. Köse Sami, Çolak Murat, Demirci Sukuroglu, Ebru. Investigation of the Effects of Filling Speed, Casting Temperature and Metallurgical Quality on Fluidity of Lamellar Graphite Cast Iron at Different Section Thicknesses. *International Journal of Metalcasting*, 2024. DOI: 10.1007/s40962-024-01301-z.
8. Volochko A. T., Vegera I. I., Koval'ko M. S., Kotkov A. V. Poluchenie marochnykh zhelezouglerodistykh splavov i otlivok iz nikh s gradientnoi strukturoi s ispol'zovaniem nizkosortovykh zhelezosoderzhashchikh otkhodov pri dvukhstadiinom processe ikh proizvodstva (dupleks-process) [Obtaining branded iron-carbon alloys and castings from them with a gradient structure using low-grade iron-containing waste in a two-stage production process (duplex process)]. *Sbornik trudov 32-mezhdunar. nauchno-tekhnicheskoi konf. «Liteinoe proizvodstvo i metallurgiya 2024. Belarus'»* [Collection of papers from the 32nd International Scientific and Technical Conference “Casting Production and Metallurgy 2024. Belarus”], 2024, pp. 25–32. (in Russian).
9. Turakulov M. R., Tursunov N. K., Yunusov S. Z. Friksionnyi klin gasitelya kolebaniy telezhek gruzovykh vagonov iz sinteticheskogo chuguna [Directional wedge for damping vibrations in freight car bogies made of synthetic cast iron]. *Universum: tekhnicheskie nauki* [Universum: technical sciences], 2024, № 2 (119). (in Russian). Available at: <https://cyberleninka.ru/article/n/friktsionnyy-klin-gasitelya-kolebaniy-telezhek-gruzovyh-vagonov-iz-sinteticheskogo-chuguna> (accessed: 02.06.2025).

Статья поступила в редакцию 13.06.2025 г.

***IN SITU* ИССЛЕДОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ
ФАЗООБРАЗОВАНИЯ, ФОРМИРОВАНИЯ ТЕКСТУРЫ
И МИКРОДЕФОРМАЦИЙ В ПОКРЫТИИ TiCrN ПРИ ЕГО
СИНТЕЗЕ ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ ПЛАЗМЕННО-
АССИСТИРОВАННЫМ МЕТОДОМ**

¹А. А. Леонов, ¹В. В. Денисов, ¹Ю. А. Денисова,
¹М. В. Савчук, ¹А. О. Егоров, ¹В. М. Савостиков,
¹З. С. Винокуров, ^{1,2}А. Н. Шмаков

¹Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук,
г. Томск, Российская Федерация

²Институт ядерной физики имени Г. И. Будкера
Сибирского отделения Российской академии наук,
г. Новосибирск, Российская Федерация

Методом рентгенофазового анализа с использованием синхротронного излучения проводились in situ исследования процессов фазообразования, формирования текстуры и микродеформаций в покрытии TiCrN на стали X12МФ при его синтезе вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом на экспериментальном вакуумном электронно-ионно-плазменном стенде. Покрытие TiCrN с градиентом по хрому осаждалось при различных токах дуги хромового катода. Результаты in situ исследования показали, что формируемое покрытие TiCrN имело многофазную структуру, состоящую из фаз TiN, CrN и (Ti, Cr)N с ГЦК-решетками типа NaCl и, что изменяя ток дуги хромового катода в процессе синтеза происходит изменение относительного содержания фаз, преимущественной кристаллографической ориентации и микродеформаций кристаллических решеток. Кроме того, было установлено, что кристаллографическая текстура может существенно влиять на микротвердость покрытий TiCrN.

Ключевые слова: вакуумно-дуговое осаждение, нитридные покрытия, рентгенофазовый анализ, синхротронное излучение, фазовый состав

IN SITU STUDIES USING SYNCHROTRON RADIATION OF PHASE FORMATION, TEXTURE AND MICRODEFORMATIONS FORMATION PROCESSES IN TiCrN COATING DURING ITS SYNTHESIS BY VACUUM-ARC PLASMA-ASSISTED METHOD

¹A. A. Leonov, ¹V. V. Denisov, ¹Yu. A. Denisova,
¹M. V. Savchuk, ¹A. O. Egorov, ¹V. M. Savostikov,
¹Z. S. Vinokurov, ^{1,2}A. N. Shmakov

¹Institute of High Current Electronics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Tomsk, Russian Federation

²Budker Institute of Nuclear Physics,
Novosibirsk, Russian Federation

Using of X-ray phase analysis with synchrotron radiation, in situ studies were carried out on the processes of phase formation, texture and microdeformations formation in the TiCrN coating on Cr12MoV steel during its synthesis by the vacuum-arc plasma-assisted method on an experimental vacuum electron-ion-plasma stand. TiCrN coating with a chromium gradient was deposited at different arc currents of the chromium cathode. The results of the in situ study showed that the formed TiCrN coating had a multiphase structure consisting of TiN, CrN and (Ti, Cr)N phases with NaCl-type FCC lattices and that by changing the arc current of the chromium cathode during the synthesis process, the relative content of the phases, the predominant crystallographic orientation and microdeformations of the crystal lattices change. In addition, it was found that crystallographic texture can significantly affect the microhardness of TiCrN coatings.

Keywords: vacuum arc deposition, nitride coatings, X-ray phase analysis, synchrotron radiation, phase composition

e-mail: laa-91@yandex.ru

ВВЕДЕНИЕ

Процесс осаждения покрытий на различные детали и изделия широко используется для упрочнения поверхности [1], защиты от коррозии [2], высоких температур [3] и др. Однако покрытия часто претерпевают деформации при осаждении на поверхность подложки вследствие различающихся коэффициентов линейного теплового расширения (КЛТР) и кристаллических решеток покрытия и подложки. Кроме того, процесс осаждения часто является неравновесным, приводящим к образованию остаточных напряжений в покрытиях [4]. Остаточные напряжения играют важную роль для производительности во время эксплуатации. Высокие растягивающие напряжения могут привести к растрескиванию [5], в то время как сжимающие напряжения могут вызвать коробление, расслоение и когезионное разрушение покрытий [6]. Деформации и остаточные напряжения могут также влиять на многие другие свойства покрытий, такие как твердость и износостойкость [7], электро- и теплопроводность [8] и др. Помимо определения остаточных напряжений в покрытиях после осаждения, научный интерес представляет понимание эволюции микродеформаций во время осаждения.

Существуют различные методы определения остаточных напряжений в покрытиях, такие как рентгенофазовый анализ (РФА) [9], просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) [10] и микро-рамановская спектроскопия [11]. Рентгенофазовый анализ

предоставляет как информацию о микродеформации, так и о микроструктуре одновременно, но ограничивается кристаллическими материалами. Использование РФА на основе синхротрона для оценки временной эволюции микродеформации кристаллической решетки и микроструктур широко распространено в литературе [12, 13]. Однако одновременное определение как микродеформации в реальном времени, так и эволюции микроструктуры во время роста тонких пленок/покрытий остается сложной задачей. Это отчасти вызвано необходимостью использования специального оборудования [14].

Многокомпонентные покрытия нитридов переходных металлов, в частности покрытия на основе TiCrN, являются перспективной заменой простых моонитридных покрытий TiN и CrN. Покрытия TiCrN обладают улучшенными свойствами по сравнению с традиционными покрытиями, за счет образования в их составе твердого раствора замещения (Ti, Cr)N с ГЦК решеткой типа NaCl. Однако для достижения наилучших свойств покрытий TiCrN необходим фазовый состав с оптимальным соотношением Ti/Cr [15]. При вакуумно-дуговом осаждении относительное содержание титана и хрома в покрытиях TiCrN может варьироваться изменением тока дуги испаряемых катодов. Это в свою очередь также может влиять на формируемый фазовый состав, преимущественную кристаллографическую ориентацию, размер области когерентного рассеяния (ОКР) и микродеформацию кристаллических решеток.

В связи с этим цель данной работы – *in situ* исследования методом РФА с использованием синхротронного излучения (СИ) процессов фазообразования, формирования текстуры и микродеформаций в покрытии TiCrN при различных токах дуги хромового катода при его синтезе вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом на экспериментальном вакуумном электронно-ионно-плазменном стенде (ВЭИПС).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Методом РФА с использованием СИ (г. Новосибирск, ИЯФ СО РАН) проводилось *in situ* исследование процессов фазообразования, формирования текстуры и микродеформаций в покрытиях TiCrN, синтезируемых вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом. Источником СИ являлся накопитель электронов ВЭПП-3 (ИЯФ СО РАН). Исследование проводили с использованием исследовательского стенда ВЭИПС (рис. 1), позиционно-чувствительного однокоординатного детектора ОД-ЗМ-350. Исследования проводили для следующих условий эксперимента: рабочая длина волны излучения $\lambda = 0,101$ нм, диапазон углов дифракции 2θ : 24° – 72° . Обработка результатов измерений проводилась с использованием программы Fityk v.1.3.1.; качественный анализ рентгенограмм проводился с использованием программы «Crystallographica Search-Match»; количественный анализ, определение микродеформаций кристаллических решеток $\Delta d/d$ проводилось с использованием программы полнопрофильного анализа Powder Cell 2.4.

Осаждение покрытия TiCrN проводили вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом на стенде ВЭИПС, оснащенном двумя электродуговыми испарителями с диаметром катодов 80 мм и источником газовой плазмы «ПИНК» (рис. 1). ВЭИПС оснащен системой напуска двух газов (N_2 и Ar) через плазменный источник «ПИНК». Электродуговые испарители с титановым (BT1-0) и хромовыми (чистота 99,5 %) катодами располагались на боковых стенках рабочей камеры. Анодом для источников металлической и газовой плазмы являлись внутренние стенки вакуумной камеры из нержавеющей стали. Источник газовой плазмы «ПИНК» использовался для очистки поверхности образца подложки ионной бомбардировкой, нагрева подложки и дополнительной ионизации как газовой компоненты плазмы, осуществляющей ассистирующее воздействие на растущие слои покрытия, так и металлической компоненты плазмы.



Рис. 1. Внешний вид стенда ВЭИПС

Образец подложки 13×13 мм и толщиной 7 мм для нанесения покрытия был изготовлен из закалённой стали Х12МФ. Образец шлифовался наждачками с маркировками 32 Н, 16 Н, 10 Н и 4 Н, а затем полировался алмазной суспензией Kemet (Великобритания) с размером зерна 3 мкм на шлифовально-полировальном станке ПОЛИЛАБ П12Л6 (Россия). Шероховатость поверхности (R_a) отполированного стального образца определяли контактным профилометром TRIBOtechnic (Франция), которая составляла 50 нм. Перед загрузкой вакуумную камеру образец очищался в ультразвуковой ванне ПСБ-2835-05 (Россия) в бензине, а затем в ацетоне. Во время процесса осаждения покрытия TiCrN держатель с образцом располагался вблизи выходных апертур электродуговых испарителей. Перед экспериментом вакуумная камера откачивалась турбомолекулярным насосом до предельного давления $2 \cdot 10^{-3}$ Па. Подачей рабочего газа (аргон) через плазменный источник «ПИНК» рабочее давление устанавливалось на уровне 0,3–0,4 Па. При зажигании газового разряда и приложении напряжения смещения величиной -500 В на держатель с образцом осуществлялся нагрев подложки до температуры около 280 °С. После очистки поверхности подложки ионной бомбардировкой и её химической активации производилось осаждение слоя хрома толщиной до 100 нм в атмосфере аргона при $I_{Cr} = 90$ А и напряжении смещения -100 В. Затем подавалась рабочая газовая смесь (N_2 (90 %) + Ar (10 %)) при давлении $P_{N_2/Ar}$ 0,5–0,6 Па, задавались токи электродуговых испарителей для Ti-катада $I_{Ti} = 80$ А и Cr-катада $I_{Cr} = 40$ А, напряжение смещение -150 В и при таких параметрах осаждалось покрытие TiCrN в течение 30 мин. По истечению этого времени, т. е. через 30 мин, ток дуги Cr-катада был повышен до 80 А, и продолжилось осаждение покрытия TiCrN в таком режиме еще 30 мин. Через 30 мин, ток дуги Cr-катада повысили до 100 А и продолжилось осаждение покрытия еще в течении 30 мин. Через 30 мин осаждения при $I_{dTi} = 80$ А и $I_{dCr} = 100$ А завершался весь процесс осаждения, выключались источники питания электродуговых испарителей, плазменного источни-

ка «ПИНК», напряжение смещения; прекращалась подача газа и начиналось охлаждение в вакууме. При охлаждении также записывались рентгенограммы. Таким образом формировалась градиентное покрытие TiCrN с повышающимся содержанием хрома от подложки к поверхности покрытия. Еще проводился дополнительный эксперимент в аналогичных условиях, но ток дуги Cr-катода на протяжении всего процесса осаждения 90 мин, не изменялся и составлял $I_{Cr} = 40$ А. Для полученных двух образцов покрытий TiCrN определялась микротвердость на твердомере по Виккерсу CRAFTTEST MH-1000 (Россия) алмазной пирамидкой Виккерса при нагрузке 0,1 Н. Толщину покрытий определяли методом калотест, которая составляла $\approx 2,5$ мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены результаты обработки полученных массивов данных – серия рентгенограмм образца «покрытие TiCrN / подложка сталь X12МФ», полученная при осаждении покрытия. Рентгенограммы представлены в виде проекции интенсивности на плоскость «угол дифракции – время эксперимента». Светлые области означают малую интенсивность, тёмные полосы – дифракционные максимумы; чем выше интенсивность рефлексов, тем темнее область. Из серии рентгенограмм образца TiCrN/X12МФ (рис. 2) видно, что в начальный момент эксперимента (нагрев) фиксируются только рефлексы α -Fe и Cr_7C_3 , которые принадлежат подложке из стали X12МФ.

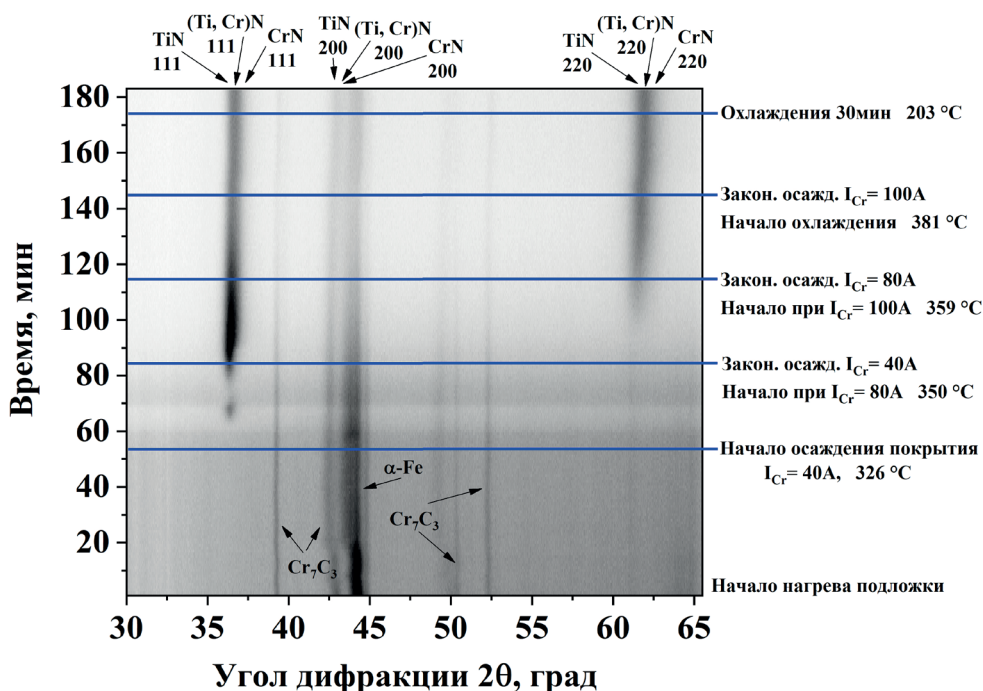


Рис. 2. Серия рентгенограмм образца градиентного TiCrN/X12МФ, полученных в процессе нанесения покрытия на стенде ВЭИПС, представленная в виде проекции дифрагированной интенсивности на плоскость «угол дифракции – время»

После начала нанесения покрытия (с 54 мин эксперимента) начинается падение интенсивности рефлексов подложки вследствие экранирования подложки наносимым покрытием и рост интенсивности рефлексов покрытия. Первым различимым рефлексом наносимого покрытия появлялся рефлекс при угле $\sim 36,5^\circ$ примерно с 65 мин эксперимента. Этот широкий рефлекс, по сути, состоит из трех перекрывающихся рефлексов, а именно рефлекса (111) TiN, рефлекса (111) CrN и рефлекса (111) твердого раствора замещения (Ti, Cr)N. Все идентифицированные нитридные фазы имеют ГЦК решетку типа NaCl.

Такой широкий рефлекс с перекрывающимися тремя пиками образуется в результате того, что у данных фаз параметры решетки a близки между собой и составляют для TiN – 4,24 Å; CrN – 4,14 Å; (Ti, Cr)N – 4,205 Å. Также при этих параметрах осаждения ($I_{Ti} = 80$ А, $I_{Cr} = 40$ А) было зафиксировано образование слабого рефлекса (200) при угле $\sim 42,5^\circ$.

После 30 мин осаждения покрытия TiCrN, т. е. с 84 мин эксперимента, когда повысили ток дуги Cr-катода до 80 А, происходил рост интенсивности рефлекса (111) при угле $\sim 36,5^\circ$ и начал проявляется слабый рефлекс (220) при угле $\sim 61,5^\circ$. Таким образом, можно констатировать тот факт, что увеличение тока дуги Cr-катода приводит к изменению текстуры формируемого покрытия TiCrN. Однако при этом режиме осаждения сохраняется преимущественная кристаллографическая ориентация (111), которая наблюдалась при $I_{Ti} = 80$ А, $I_{Cr} = 40$ А.

После 60 мин осаждения покрытия, т. е. с 114 мин эксперимента, когда ток дуги Cr-катода повысили до 100 А, начал активно набирать интенсивность рефлекс (220) на углу $\sim 61,5^\circ$, а рефлекс (111) напротив, стал терять свою интенсивность, что привело к изменению преимущественной ориентации с (111) на (220). Таким образом, *in situ* исследования показали, что, варьируя ток дуги Cr-катода, можно изменять текстуру TiCrN, что безусловно влияет на свойства получаемого покрытия.

После 90 мин осаждения покрытия, т. е. с 144 мин эксперимента, завершился процесс осаждения и начиналось охлаждение в вакууме. Видно, что рефлексы подложки α -Fe и Cr_7C_3 значительно снизили свою интенсивность, вследствие экранирования нанесенным покрытием. Кроме того, видно, что сформировавшееся покрытие TiCrN текстурировано с преимущественной ориентацией (220). Свойства покрытий определяются не только их структурой, но и наличием или отсутствием преимущественной ориентировки в расположении кристаллитов – текстуры.

Для определения количественного фазового состава и микродеформаций кристаллических решеток в формируемом градиентном покрытие TiCrN было выбрано несколько рентгенограмм, минуты эксперимента (рис. 3), из серии рентгенограмм для расчета:

- 84 мин – на этой минуте эксперимента закончилось осаждение слоя покрытия TiCrN при $I_{Ti} = 80$ А, $I_{Cr} = 40$ А;

- 114 мин – на этой минуте эксперимента закончилось осаждение слоя покрытия TiCrN при $I_{Ti} = 80$ А, $I_{Cr} = 80$ А;

- 144 мин – на этой минуте эксперимента закончилось осаждение слоя покрытия TiCrN при $I_{Ti} = 80$ А, $I_{Cr} = 100$ А. И на этой минуте закончился процесс осаждения покрытия и началось охлаждение в вакууме;

- 154 мин – на этой минуте эксперимента сформированное градиентное покрытие TiCrN охлаждалось в течение 10 мин, и температура снизилась с 381 до 296 °С;

- 164 мин – на этой минуте эксперимента сформированное градиентное покрытие TiCrN охлаждалось в течение 20 мин, и температура снизилась с 296 до 227 °С;

- 174 мин – на этой минуте эксперимента сформированное градиентное покрытие TiCrN охлаждалось в течение 30 мин, и температура снизилась с 227 до 203 °С.

На рис. 4 представлена зависимость относительного содержания фаз в градиентном покрытии TiCrN от времени эксперимента. Видно, что после 30 мин осаждения покрытия при $I_{Cr} = 40$ А (84 мин эксперимента) основной фазой выступал нитрид титан TiN, которого было 66,4 %, CrN было около 24,0 %, а фазы (Ti, Cr)N формировалось крайне мало (< 1 %) при этом режиме осаждения. Дальнейшее увеличение времени осаждения покрытия и повышение тока дуги Cr-катода приводило к плавному повышению относительного содержания как фазы TiN с 66,4 до 87,0 %, так и фазы (Ti, Cr)N с 0,4 до 10,2 % и соответственно уменьшению CrN с 23,9 до 2,8 %. Интересно отметить, что при охлаждении (154, 164 и 174 мин эксперимента) наблюдалось резкое снижение относительного содержания фазы TiN до 67–72,7 % и увеличение фазы (Ti, Cr)N до 18,7–28,3 %.

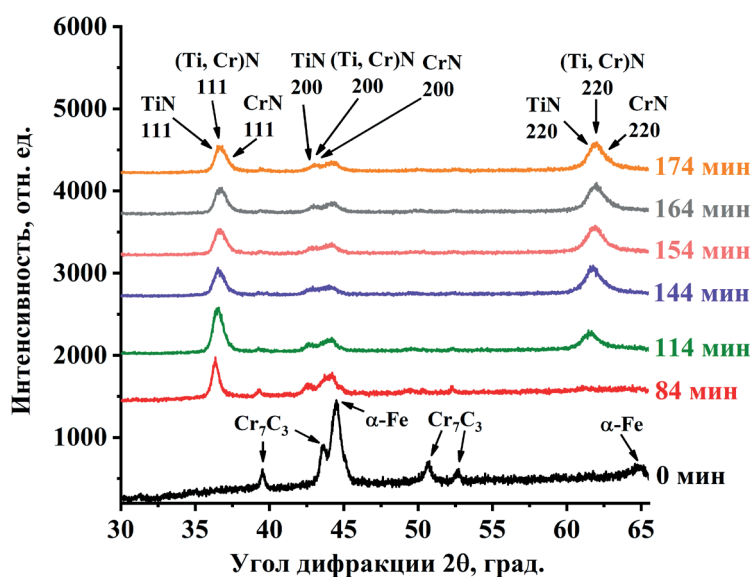


Рис. 3. Рентгенограммы образца TiCrN/X12MФ, фиксируемые на определенной минуте эксперимента

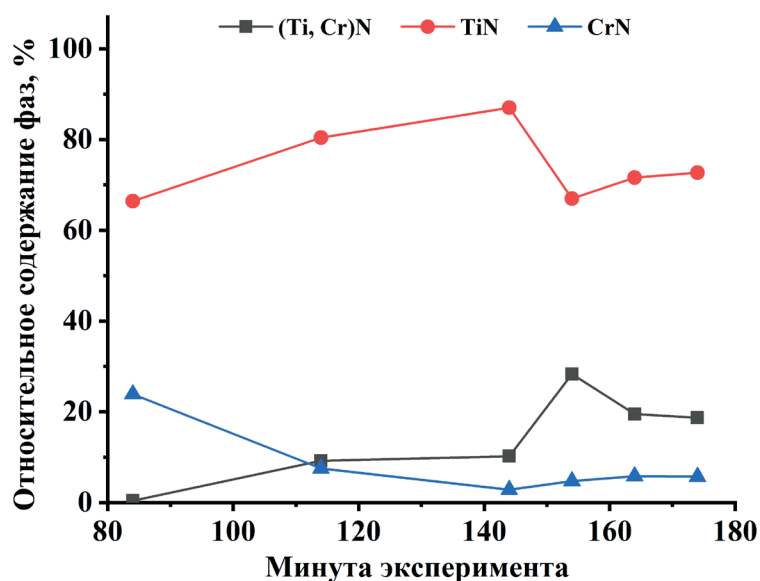


Рис. 4. Зависимость относительного содержания фаз в градиентном покрытии TiCrN от времени эксперимента

На рис. 5 представлена зависимость микродеформаций кристаллических решеток ($\Delta d/d \cdot 10^{-3}$) основных фаз покрытия TiCrN от времени эксперимента. Из графиков видно, что для фазы TiN микродеформация в процессе осаждения (84, 114 и 144 мин эксперимента) возрастает с 6,5 до 8,6. Для фаз CrN и (Ti, Cr)N на 30 мин осаждения, когда закончился режим $I_{Cr} = 40$ А наблюдались максимальные значения $\Delta d/d$ и составляли 9,7 и 4,4 соответственно. При увеличении I_{Cr} до 80 и 100 А, микродеформации фаз CrN и (Ti, Cr)N снижались до 1,0–2,5 и 0,5–3,6 соответственно. В процессе охлаждения $\Delta d/d$ для TiN сначала снижается, затем несколько возрастает, а для фаз CrN и (Ti, Cr)N наблюдалось плавное снижение микродеформации. Таким образом, происходит релаксация напряжений в охлаждаемом покрытии.

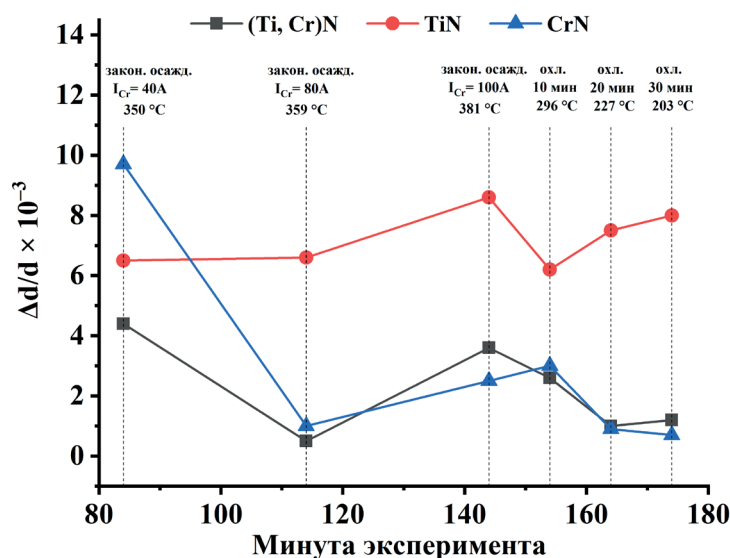


Рис. 5. Зависимость микродеформаций кристаллических решеток ($\Delta d/d \cdot 10^{-3}$) основных фаз покрытия TiCrN от времени эксперимента

Результаты дополнительного эксперимента представлены на рис. 6, на котором показан массив данных – серия рентгенограмм образца «покрытие TiCrN / подложка сталь X12МФ», полученных в процессе нанесения покрытия при постоянном токе дуги $I_{Cr} = 40$ А на протяжении всего процесса осаждения. Было обнаружено (рис. 6), что при таких условиях синтеза формируется покрытие TiCrN с преимущественной ориентацией (111), как это было получено в предыдущем эксперименте при токе дуги $I_{Cr} = 40$ А (рис. 2, с 54 по 84 мин эксперимента). Данные результаты подтверждают тот факт, что повышение тока дуги Cr-катода в процессе осаждения покрытия TiCrN приводит к изменению текстуры.

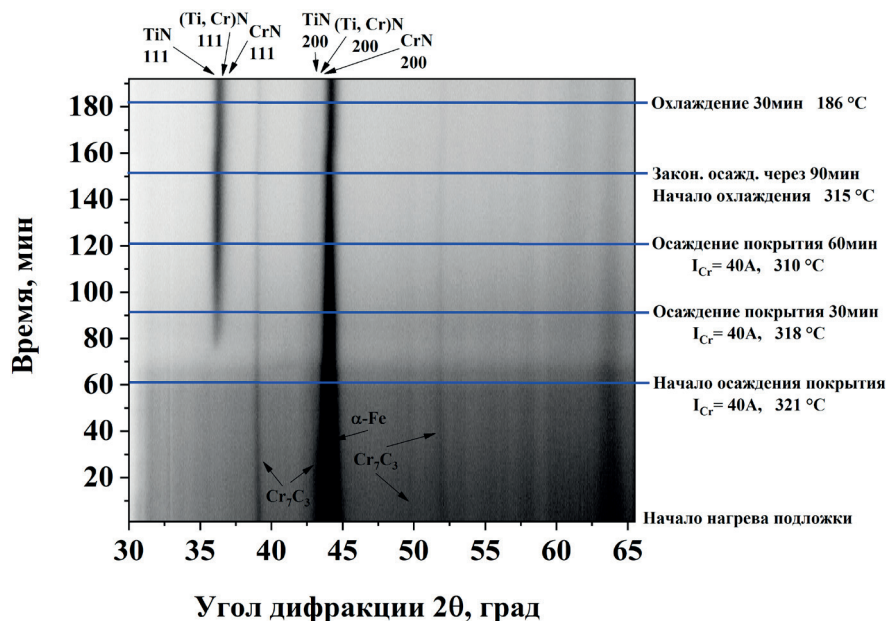


Рис. 6. Серия рентгенограмм образца TiCrN/X12МФ, полученных в процессе нанесения покрытия при постоянном токе дуги $I_{Cr} = 40$ А на протяжении всего процесса осаждения на стенде ВЭИПС, представленная в виде проекции дифрагированной интенсивности на плоскость «угол дифракции – время»

Кроме того, результаты измерения микротвердости показали, что образец TiCrN с градиентом по хрому и преимущественной ориентацией (220) имел микротвердость $HV = 35,8$ ГПа, а образец, полученный при неизменном токе дуги Cr-катода и с преимущественной ориентацией (111) имел микротвердость $HV = 21,1$ ГПа. Данные результаты указывают на то, что преимущественная кристаллографическая ориентация может существенно влиять на микротвердость покрытий TiCrN.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных *in situ* исследований с использованием СИ было обнаружено, что при увеличении тока дуги Cr-катода в процессе синтеза покрытия TiCrN изменяется:

- относительное содержание фаз: TiN – с 64,4 до 87,0 %; CrN – с 23,9 до 2,8 % и (Ti, Cr)N – с 0,4 до 10,2 %;
- преимущественная кристаллографическая ориентация с (111) на (220);
- микродеформация кристаллических решеток: TiN – с 6,5 до 8,6 %; CrN – с 9,7 до 2,5 % и (Ti, Cr)N – с 4,4 до 3,6 %.

Было обнаружено, что покрытие TiCrN с градиентом по хрому и преимущественной ориентацией (220) имело микротвердость $HV = 35,8$ ГПа, что значительно выше микротвердости покрытия с преимущественной ориентацией (111), для которого она составляла 21,1 ГПа.

In situ РФА исследования с использованием СИ продемонстрировали возможность управлять фазовым составом и текстурой формируемого покрытия в режиме реального времени, а, следовательно, на основании этих данных можно предугадывать конечные свойства синтезируемого покрытия.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по теме № FWRM-2025-0001.

ЛИТЕРАТУРА

1. Properties of multicomponent (TiBSiNi + Cr)N coatings produced via vacuum-arc deposition with the assisting action of gas-discharge plasma / A. A. Leonov [et al.] // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2024. – Vol. 18. – Pp. S205–S212. – DOI: 10.1134/S1027451024702070.
2. Effect of deposition pressure on the microstructure, mechanical, and corrosion properties of tantalum nitride thin films deposited by reactive pulsed laser deposition / A. Bend [et al.] // Vacuum. – 2025. – Vol. 238. – Pp. 114228. – DOI: 10.1016/j.vacuum.2025.114228.
3. High-temperature oxidation of CrN/ZrN multilayer coatings / A. Vorontsov [et al.] // Metals. – 2022. – Vol. 12 (10). – Pp. 1746. – DOI: 10.3390/met12101746.
4. Chason, E. Tutorial: Understanding residual stress in polycrystalline thin films through real-time measurements and physical models / E. Chason, P.R. Guduru // J. Appl. Phys. – 2016. – Vol. 119. – Pp. 191101. – DOI: 10.1063/1.4949263.
5. The influence of a brittle Cr interlayer on the deformation behavior of thin Cu films on flexible substrates: Experiment and model / V. M. Marx [et al.] // Acta Mater. – 2015. – Vol. 89. – Pp. 278–289. – DOI: 10.1016/j.actamat.2015.01.047.
6. An experimental study of the influence of imperfections on the buckling of compressed thin films / M. W. Moon [et al.] // Acta Mater. – 2002. – Vol. 50. – Pp. 1219–1227. – DOI: 10.1016/S1359-6454(01)00423-2.
7. Effect of residual stresses on mechanical properties and interface adhesion strength of SiN thin films / Y.-C. Huang [et al.] // Thin Solid Films. – 2009. – Vol. 517. – Pp. 4857–4861. – DOI: 10.1016/j.tsf.2009.03.043.
8. Multifold enhancement of the thermoelectric figure of merit in p-type BaBiTe₃ by pressure tuning / J. F. Meng [et al.] // J. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 90. – Pp. 2836–2839. – DOI: 10.1063/1.1394905.
9. Strain and stress analyses on thermally annealed Ti–Al–N/Mo–Si–B multilayer coatings by synchrotron X-ray diffraction / E. Aschauer [et al.] // Surf. Coat. Technol. – 2019. – Vol. 361. – Pp. 364–370. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.01.075.

10. Nanoscale holographic interferometry for strain measurements in electronic devices / M. Hýtch [et al.] // *Nature*. – 2008. – Vol. 453. – Pp. 1086–1089. – DOI: 10.1038/nature07049.
11. Stress evolution and cracking of crystalline diamond thin films on ductile titanium substrate: Analysis by micro-Raman spectroscopy and analytical modelling / F. Ahmed [et al.] // *Acta Mater.* – 2011. – Vol. 59. – Pp. 5422–5433. – DOI: 10.1016/j.actamat.2011.05.015.
12. Comparison of properties of the ZrN mononitride coating and (Zr + Ti–B–Si–Ni)N multicomponent coating obtained by vacuum-arc plasma-assisted deposition / A. A. Leonov [et al.] // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2023. – Vol. 17. – Pp. S43–S50. – DOI: 10.1134/S1027451023070315.
13. Phase evolution of radio frequency magnetron sputtered Cr-rich (Cr,Zr)₂O₃ coatings studied by in situ synchrotron X-ray diffraction during annealing in air or vacuum / L. Landälv [et al.] // *Journal of Materials Research*. – 2019. – Vol. 34. – Pp. 3735–3746. – DOI: 10.1557/jmr.2019.340.
14. Industry-relevant magnetron sputtering and cathodic arc ultra-high vacuum deposition system for in situ x-ray diffraction studies of thin film growth using high energy synchrotron radiation / J. L. Schroeder [et al.] // *Rev. Sci. Instrum.* – 2015. – Vol. 86. – Pp. 095113. – DOI: 10.1063/1.4930243.
15. Mohapatra, S. Evaluating the tribological properties and residual stress of TiCrN thin films deposited by cathodic-arc physical vapor deposition technique / S. Mohapatra, M.-S. Oh // *Appl. Sci.* – 2025. – Vol. 15 (5). – Pp. 2466. – DOI: 10.3390/app15052466.

REFERENCES

1. Leonov A. A., et al. Properties of multicomponent (TiBSiNi + Cr)N coatings produced via vacuum-arc deposition with the assisting action of gas-discharge plasma. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2024, vol. 18, pp. S205–S212. DOI: 10.1134/S1027451024702070.
2. Bend A., et al. Effect of deposition pressure on the microstructure, mechanical, and corrosion properties of tantalum nitride thin films deposited by reactive pulsed laser deposition. *Vacuum*, 2025, vol. 238, pp. 114228. DOI: 10.1016/j.vacuum.2025.114228.
3. Vorontsov A., et al. High-temperature oxidation of CrN/ZrN multilayer coatings. *Metals*, 2022, vol. 12 (10), pp. 1746. DOI: 10.3390/met12101746.
4. Chason E., Guduru P. R. Tutorial: Understanding residual stress in polycrystalline thin films through real-time measurements and physical models. *J. Appl. Phys.*, 2016, vol. 119, pp. 191101. DOI: 10.1063/1.4949263.
5. Marx V. M., et al. The influence of a brittle Cr interlayer on the deformation behavior of thin Cu films on flexible substrates: Experiment and model. *Acta Mater.*, 2015, vol. 89, pp. 278–289. DOI: 10.1016/j.actamat.2015.01.047.
6. Moon M. W., et al. An experimental study of the influence of imperfections on the buckling of compressed thin films. *Acta Mater.*, 2002, vol. 50, pp. 1219–1227. DOI: 10.1016/S1359-6454(01)00423-2.
7. Huang Y.-C., et al. Effect of residual stresses on mechanical properties and interface adhesion strength of SiN thin films. *Thin Solid Films*, 2009, vol. 517, pp. 4857–4861. DOI: 10.1016/j.tsf.2009.03.043.
8. Meng J. F., et al. Multifold enhancement of the thermoelectric figure of merit in p-type BaBiTe₃ by pressure tuning. *J. Appl. Phys.*, 2001, vol. 90, pp. 2836–2839. DOI: 10.1063/1.1394905.
9. Aschauer E., et al. Strain and stress analyses on thermally annealed Ti–Al–N/Mo–Si–B multilayer coatings by synchrotron X-ray diffraction. *Surf. Coat. Technol.*, 2019, vol. 361, pp. 364–370. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.01.075.
10. Hýtch M., et al. Nanoscale holographic interferometry for strain measurements in electronic devices. *Nature*, 2008, vol. 453, pp. 1086–1089. DOI: 10.1038/nature07049.
11. Ahmed F., et al. Stress evolution and cracking of crystalline diamond thin films on ductile titanium sub-strate: Analysis by micro-Raman spectroscopy and analytical modelling. *Acta Mater.*, 2011, vol. 59, pp. 5422–5433. DOI: 10.1016/j.actamat.2011.05.015.
12. Leonov, A. A., et al. Comparison of properties of the ZrN mononitride coating and (Zr + Ti–B–Si–Ni) N multi-component coating obtained by vacuum-arc plasma-assisted deposition. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2023, vol. 17, pp. S43–S50. DOI: 10.1134/S1027451023070315.
13. Landälv L., et al. Phase evolution of radio frequency magnetron sputtered Cr-rich (Cr,Zr)₂O₃ coatings studied by in situ synchrotron X-ray diffraction during annealing in air or vacuum. *Journal of Materials Research*, 2019, vol. 34, pp. 3735–3746. DOI: 10.1557/jmr.2019.340.

14. Schroeder J. L., et al. Industry-relevant magnetron sputtering and cathodic arc ultra-high vacuum deposition system for in situ x-ray diffraction studies of thin film growth using high energy synchrotron radiation. *Rev. Sci. Instrum.*, 2015, vol. 86, pp. 095113. DOI: 10.1063/1.4930243.
15. Mohapatra S., Oh M.-S. Evaluating the tribological properties and residual stress of TiCrN thin films deposited by cathodic-arc physical vapor deposition technique. *Appl. Sci.*, 2025, vol. 15 (5), pp. 2466. DOI: 10.3390/app15052466.

Статья поступила в редакцию 31.05.2025 г.

ФОРМИРОВАНИЕ АЗОТИРОВАННЫХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ ШТАМПОВОЙ СТАЛИ Х12МФ В ПЛАЗМЕ НЕСАМОСТОЯТЕЛЬНОГО ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

А. А. Леонов, Ю. А. Денисова, В. В. Денисов,
Е. В. Островерхов, В. Н. Тищенко, М. В. Савчук

Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук,
г. Томск, Российская Федерация

В работе представлены результаты исследования азотированных слоев штамповой стали Х12МФ, полученных в плазме несамостоятельного тлеющего разряда низкого давления с полым катодом при температуре 460 °С. Методом рентгеноструктурного анализа было обнаружено, что фазовый состав азотированных слоев представлен фазами нитридов железа Fe_{2-3}N и Fe_4N , твердого раствора азота в железе ($\alpha\text{-Fe}$) и фазами CrN и Cr_7C_3 . Было обнаружено, что ионно-плазменное азотирование позволяет существенно улучшить физико-механические и триботехнические характеристики поверхности стали Х12МФ. Азотированные слои обладали повышенной на $\approx 30\%$ твердостью, пониженным более чем в 7 раз параметром износа и пониженным на 8 % коэффициентом трения.

Ключевые слова: ионно-плазменное азотирование, несамостоятельный тлеющий разряд, коэффициент трения, износостойкость, твердость, фазовый состав, штамповая сталь

FORMATION OF NITRIDED LAYERS ON THE SURFACE OF DIE STEEL CR12MOV IN PLASMA OF NON-SELF-SUSTAINED GLOW DISCHARGE

A. A. Leonov, Yu. A. Denisova, V. V. Denisov,
E. V. Ostroverkhov, V. N. Tishchenko, M. V. Savchuk

Institute of High Current Electronics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Tomsk, Russian Federation

The paper presents the results of a study of nitrided layers of Cr12MoV die steel obtained in a low-pressure non-self-sustaining glow discharge plasma with a hollow cathode at a temperature of 460 °C. Using X-ray structural analysis, it was found that the phase composition of the nitrided layers is represented by phases of iron nitrides Fe_{2-3}N and Fe_4N , a solid solution

of nitrogen in iron (α -Fe) and phases of CrN and Cr_7C_3 . It was found that ion-plasma nitriding can significantly improve the mechanical and tribological characteristics of the surface of Cr12MoV steel. The nitrided layers had an increase in hardness by $\approx 30\%$, a decrease in wear parameter by more than 7 times and an 8 % decrease in the coefficient of friction.

Keywords: ion-plasma nitriding, non-self-sustained glow discharge, friction coefficient, wear resistance, hardness, phase composition, die steel

e-mail: laa-91@yandex.ru

ВВЕДЕНИЕ

Инструментальная сталь X12МФ широко применяется в производстве штампов и инструментов [1, 2]. Срок службы изделий из инструментальной стали во многом зависит от качества и правильного выбора упрочняющей обработки поверхности [3, 4]. Ионно-плазменное азотирование является хорошо известным методом химико-термической обработки, обеспечивающим формирование модифицированных слоев поверхности материалов с улучшенными физико-механическими и триботехническими свойствами и широко используемым для увеличения срока службы инструментальных сталей за счет снижения скорости износа [5, 6].

При азотировании сталей формируется широкая диффузионная зона, в которой азот находится в растворенном состоянии и менее широкая диффузионная зона ближе к поверхности, в которой образуются мелкие выделения нитридов железа и легирующих элементов [7, 8]. Эта менее широкая диффузионная зона представляет собой тонкий поверхностный слой, состоящий из нитридов различного состава и стехиометрии, который называют белым слоем, т. к. в оптическом микроскопе он имеет яркий белый цвет [8].

Структура и свойства азотированного слоя стали зависят от ряда рабочих параметров, среди которых температура обработки, напряжение смещения, содержание азота в азот-аргоновой газовой смеси [9–11]. В практическом плане основным свойством, которое улучшается при азотировании, является твердость и сопутствующая износостойкость поверхности.

Ионно-плазменное азотирование изделий из сталей инструментального назначения, к которым относится штамповый инструмент проводят при температуре $\approx 500^\circ\text{C}$. Однако хорошо известно, что длительное воздействие высоких температур приводит к деградации структуры и к снижению физико-механических свойств материала изделий [12]. Таким образом, для предотвращения роста структурных составляющих и повышения эксплуатационных характеристик стали ионно-плазменное азотирование необходимо осуществлять при низких температурах.

В связи с чем целью работы является исследование влияния ионно-плазменного азотирования в плазме несамостоятельного тлеющего разряда при температуре 460°C на физико-механические и триботехнические свойства азотированных слоев штамповой стали X12МФ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материала для исследования использовали закаленную штамповую сталь X12МФ. Азотирование стали X12МФ проводили в плазме несамостоятельного тлеющего разряда низкого давления с полым катодом на экспериментальной установке, схема которой показана на рис. 1.

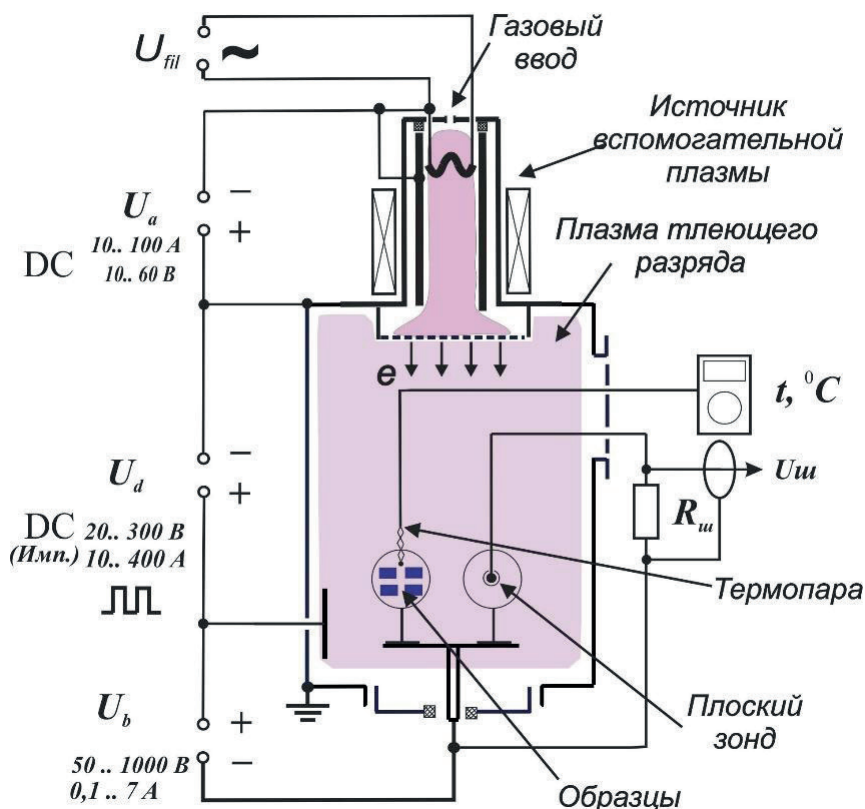


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для азотирования поверхности штамповой стали

В качестве источника вспомогательной плазмы использовался несамостоятельный дуговой разряд с накалившим и полым катодом «ПИНК». Электроны из вспомогательной плазмы извлекались через эмиссионную сетку, электрически подключенную к потенциалу полого катода тлеющего разряда, с размером ячейки сетки $0,4 \times 0,4$ мм и ускорялись в прикатодном падении потенциала основного тлеющего разряда. Величина напряжения горения в тлеющем разряде могла варьироваться в пределах от 20 до 300 В. В полном катоде формировалась плазма, из которой под действием отрицательного потенциала величиной от 50 до 1000 В, подаваемого от отдельного источника смещения, на поверхность обрабатываемых образцов поступали энергетичные ионы, осуществляя очистку, нагрев поверхности, её химическую активацию и служили источником атомарного азота, диффундирующего вглубь поверхности. Для измерения плотности одного из важных параметров процесса, ионного тока насыщения из плазмы, использовался плоский зонд, который находился на держателе идентичном держателю образцов.

В качестве рабочего газа использовали азот высокой чистоты и смесь газов $\text{N}_2 + \text{Ar}$. Исследование влияния содержания азота в азот-аргоновой газовой смеси на свойства азотированного слоя проводилось при одном и том же давлении 1 Па для следующих значений содержания азота в рабочей смеси: 100 и 50 %. На держатель образцов, который располагался в центре камеры, подавался отрицательный потенциал смещения $U_{\text{см}}$ (200 и 500 В) от отдельного источника питания. При потенциале 200 и 500 В ток тлеющего разряда составлял ≈ 30 и 20 А соответственно. Температура образцов во время азотирования составляла 460°C , время азотирования 3 ч. Нагрев и очистка поверхности образцов осуществлялись под действием бомбардировки ионами азота и аргона.

Фазовый состав азотированного слоя определяли методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Shimadzu XRD-7000S с излучением CuK α . Твердость азотированных образцов определяли на твердомере CRAFTTEST MH-1000 (Россия) алмазной пирамидкой Виккерса при нагрузке 0,5 Н. Триботехнические испытания осуществляли на трибометре TRIBOtechnic в условиях сухого трения при возвратно-поступательном перемещении образца относительно контртела. В качестве контртела использовали рубиновый шарик диаметром 6 мм. Скорость перемещения образца в процессе испытания – 25 мм/с, нагрузка на шарик – 10 Н, длина трека – 5 мм, путь трения – 400 м.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены рентгеновские дифрактограммы образцов стали X12МФ после азотирования при разных режимах. Из дифрактограмм видно, что во всех образцах присутствуют фазы нитридов железа Fe $_{2-3}$ N и Fe $_4$ N, которые образуются в белом нитридном слое, а также присутствуют твердый раствор азота в железе (α -Fe) и фазы CrN и Cr $_7$ C $_3$, которые характерны для диффузионной зоны. Также видно, что при разных режимах азотирования формируется определенная текстура и наблюдается смещение рентгеновских пиков.

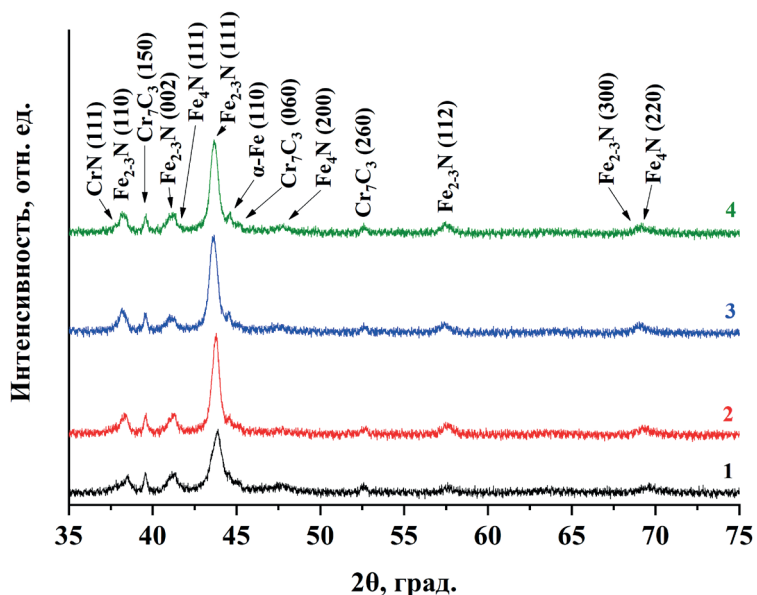


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов стали X12МФ после азотирования: 1 – N $_2$ (100 %) и -200 В; N $_2$ (100 %) и -500 В; N $_2$ (50 %) + Ar (50 %) и -200 В; N $_2$ (50 %) + Ar (50 %) и -500 В

В табл. 1 представлены физико-механические (твердость (HV)) триботехнические (параметр износа и коэффициент трения) характеристики стали X12МФ до и после азотирования. Из табл. 1 видно, что азотирование позволяет существенно повысить твердость стали X12МФ, она возрастает ≈ 30 %. Следует обратить внимание, что азотированные образцы в N $_2$ (100 %) имеют твердость несколько выше, чем образцы полученные в N $_2$ (50 %) + Ar (50 %). Также азотированные образцы обладают значительно лучшими триботехническими характеристиками по сравнению с исходной сталью. Так, например, параметр износа удалось снизить более чем в 7 раз, а коэффициент трения примерно на 8 %.

Табл. 1

Физико-механические и триботехнические характеристики стали X12МФ до и после азотирования

Образец	Твердость (<i>HV</i>), ГПа	Параметр износа $\times 10^{-6}$, мм ³ ·Н ⁻¹ ·м ⁻¹	Коэффициент трения (μ)
X12МФ до азотирования	9,0	9,0	0,61
N ₂ (100 %) и -200 В	11,5	1,4	0,56
N ₂ (100 %) и -500 В	11,7	2,8	0,57
N ₂ (50 %) + Ar (50 %) и -200 В	11,2	2,2	0,58
N ₂ (50 %)+Ar (50 %) и -500 В	11,1	1,2	0,56

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты исследования свидетельствуют о том, что ионно-плазменное азотирование позволяет существенно улучшать свойства штамповой стали X12МФ. Твердость азотированных слоев повышается с 9,0 до 11,7 ГПа, параметр износа снижается с $9,0 \cdot 10^{-6}$ до $1,2 \cdot 10^{-6}$ мм³·Н⁻¹·м⁻¹, а коэффициент трения снижается с 0,61 до 0,56.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по теме № FWRM-2025-0001.

ЛИТЕРАТУРА

1. Structure and properties of CrN/TiN multi-layer coatings obtained by vacuum-arc plasma-assisted deposition method / A. A. Leonov [et al.] // Coatings. – 2023. – Vol. 13. – Pp. 351. – DOI: 10.3390/coatings13020351.
2. Influence of low-temperature assisted ultrasonic surface rolling process on the friction and wear properties of Cr12MoV die steel / H. Liang [et al.] // Tribology Transactions. – 2025. – Vol. 68. – Pp. 379–390. – DOI: 10.1080/10402004.2025.2472689.
3. Effect of laser hardening on die steel microhardness and surface quality / A. V. Aborkin [et al.] // Metallurgist. – 2015. – Vol. 59 – Pp. 619–625. – DOI: 10.1007/s11015-015-0148-8.
4. Enhanced surface hardening of AISI D2 steel by atomic attrition during ion nitriding / K. T. Cho [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2014. – Vol. 251 – Pp. 115–121. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.04.011.
5. Effect of gas and ion plasma nitriding on the structure and properties of forging die inserts / A. S. Chaus [et al.] // Metal Science and Heat Treatment. – 2021. – Vol. 62. – Pp. 577–585. – DOI: 10.1007/s11041-021-00606-8.
6. Effect of ion-plasma nitriding on phase composition and tensile properties of AISI 321-type stainless steel produced by wire-feed electron-beam additive manufacturing / V. Moskvina [et al.] // Metals. – 2022. – Vol. 12 – Pp. 176. – DOI: 10.3390/met12020176.
7. Duplex plasma treatment of AISI D2 tool steel by combining plasma nitriding (with and without white layer) and post-oxidation / J. C. Díaz-Guillén [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2020. – Vol. 385 – Pp. 125420. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.125420.
8. Influence of nitrogen content in the working gas mixture on the structure and properties of the nitrided surface of die steel / Yu. Denisova [et al.] // 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE). – 2020. – Pp. 522–525. – DOI: 10.1109/EFRE47760.2020.9242189.
9. Structure and properties of gas-nitrided, precipitation-hardened martensitic stainless steel / P. Kochmański [et al.] // Materials. – 2022. – Vol. 15 – Pp. 907. – DOI: 10.3390/ma15030907.
10. Hydrogen-free plasma nitriding process for fabrication of expanded austenite layer on AISI 316 stainless steel surface / M. Hirano [et al.] // Materials. – 2025. – Vol. 18 – Pp. 140. – DOI: 10.3390/ma1503090710.3390/ma18010140.
11. Improved mechanical and wear properties of H13 tool steel by nitrogen-expanded martensite using current-controlled plasma nitriding / A. K. Gonzalez-Moran [et al.] // Journal of Materials Research and Technology. – 2023. – Vol. 25 – Pp. 4139–4153. – DOI: 10.3390/ma1503090710.1016/j.jmrt.2023.06.221.

12. Валиев, Р. З. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства / Р. З. Валиев, И. В. Александров. – М. : Академкнига, 2007. – 398 с.

REFERENCES

1. Leonov A. A., et al. Structure and properties of CrN/TiN multi-layer coatings obtained by vacuum-arc plasma-assisted deposition method. *Coatings*, 2023, vol. 13, pp. 351. DOI: 10.3390/coatings13020351.
2. Liang H., et al. Influence of low-temperature assisted ultrasonic surface rolling process on the friction and wear properties of Cr12MoV die steel. *Tribology Transactions*, 2025, vol. 68, pp. 379–390. DOI: 10.1080/10402004.2025.2472689.
3. Aborkin A. V., et al. Effect of laser hardening on die steel microhardness and surface quality. *Metallurgist*, 2015, vol. 59, pp. 619–625. DOI: 10.1007/s11015-015-0148-8.
4. Cho K. T., et al. Enhanced surface hardening of AISI D2 steel by atomic attrition during ion nitriding. *Surface and Coatings Technology*, 2014, vol. 251, pp. 115–121. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.04.011.
5. Chaus A. S., et al. Effect of gas and ion plasma nitriding on the structure and properties of forging die inserts. *Metal Science and Heat Treatment*, 2021, vol. 62, pp. 577–585. DOI: 10.1007/s11041-021-00606-8.
6. Moskvina V., et al. Effect of ion-plasma nitriding on phase composition and tensile properties of AISI 321-type stainless steel produced by wire-feed electron-beam additive manufacturing. *Metals*, 2022, vol. 12, pp. 176. DOI: 10.3390/met12020176.
7. Díaz-Guillén J. C., et al. Duplex plasma treatment of AISI D2 tool steel by combining plasma nitriding (with and without white layer) and post-oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 2020, vol. 385, pp. 125420. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.125420.
8. Denisova Yu., et al. Influence of nitrogen content in the working gas mixture on the structure and properties of the nitrided surface of die steel. *7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE)*, 2020, pp. 522–525. DOI: 10.1109/EFRE47760.2020.9242189.
9. Kochmański P., et al. Structure and properties of gas-nitrided, precipitation-hardened martensitic stainless steel. *Materials*, 2022, vol. 15, pp. 907. DOI: 10.3390/ma15030907.
10. Hirano M., et al. Hydrogen-free plasma nitriding process for fabrication of expanded austenite layer on AISI 316 stainless steel surface. *Materials*, 2025, vol. 18, pp. 140. DOI: 10.3390/ma18010140.
11. Gonzalez-Moran A. K., et al. Improved mechanical and wear properties of H13 tool steel by nitrogen-expanded martensite using current-controlled plasma nitriding. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, vol. 25, pp. 4139–4153. DOI: 10.1016/j.jmrt.2023.06.221.
12. Valiyev R. Z., Aleksandrov I. V. *Ob'emye nanostrukturnye metallicheskie materialy: poluchenie, struktura i svoystva* [Bulk nanostructured metallic materials: production, structure and properties]. Moscow, Akademkniga Publ., 2007, 398 p. (in Russian).

Статья поступила в редакцию 31.05.2025 г.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ h -BN НА ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ TiB_2 , ZrB_2 , SiC

М. П. Лукьянец, А. С. Буяков,
И. А. Фотин, В. В. Шмаков, С. П. Буякова

Институт физики прочности и материаловедения
Сибирского отделения Российской академии наук,
г. Томск, Российская Федерация

Исследованы структура и механические свойства керамических композитов TiB_2 – ZrB_2 –SiC, содержащих 0, 3, 5 и 7 об. % гексагонального нитрида бора (h -BN). В процессе спекания порошковых смесей при 1850 °C TiB_2 полностью растворяется в ZrB_2 , и образуется твердый раствор замещения $Zr_xTi_{1-x}B_2$. Введение небольшого содержания низко модульных включений h -BN в высоко модульную матрицу TiB_2 – ZrB_2 –SiC обеспечило увеличение трещиностойкости (K_{IC}) и предела прочности при изгибе (σ). В системе TiB_2 – ZrB_2 –SiC– h -BN наибольшие значения K_{IC} ($(6,01 \pm 0,09)$ МПа·м^{1/2}) и σ ((544 ± 8) МПа) наблюдаются у керамических композитов, содержащих 5 об. % h -BN. Заметное повышение K_{IC} исследуемых композитов TiB_2 – ZrB_2 –SiC– h -BN обусловлено действием двух механизмов: остановкой трещин в поле остаточных сжимающих напряжений и механизма Кука – Гордона (диссипация энергии трещин на относительно слабых границах «матрица – включения»). При этом обнаружено, что в системе TiB_2 – ZrB_2 –SiC– h -BN по мере повышения объемного содержания h -BN увеличивается вклад механизма Кука – Гордона в трещиностойкость исследуемых композитов.

Ключевые слова: механизм Кука–Гордона, боридная керамика, h -BN, трещиностойкость, твердый раствор $Zr_xTi_{1-x}B_2$

THE EFFECT OF h -BN CONTENT ON THE FRACTURE TOUGHNESS OF COMPOSITES BASED ON TiB_2 , ZrB_2 , SiC

M. P. Lukyanets, A. S. Buyakov,
I. A. Fotin, V. V. Shmakov, S. P. Buyakova

Institute of Strength Physics and Materials Science
of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Tomsk, Russian Federation

The structure and mechanical properties of TiB_2 – ZrB_2 –SiC ceramic composites with 0, 3, 5 and 7 vol. % hexagonal boron nitride (h -BN) were studied. During the sintering of powder mixtures at 1850 °C,

TiB₂ completely dissolved into ZrB₂ and formed a substitutional solid solution Zr_xTi_{1-x}B₂. The addition of small amounts of low-modulus h-BN inclusions to the high-modulus TiB₂-ZrB₂-SiC matrix increased fracture toughness (K_{IC}) and bending strength (σ). In the TiB₂-ZrB₂-SiC-h-BN system, ceramic composites with 5 vol. % h-BN had the highest K_{IC} (6.01 ± 0.09 MPa·m^{1/2}) and σ (544 ± 8 MPa). The increase in K_{IC} in these composites is due to the action of two mechanisms: stopping cracks in the field of residual compressive stresses and the Cook – Gordon mechanism (dissipation of crack energy at relatively weak matrix – inclusion interfaces). It was found that in the TiB₂-ZrB₂-SiC-h-BN system, as the volume content of h-BN increases, the contribution of the Cook – Gordon mechanism to the fracture toughness of the studied composites increases.

Keywords: the Cook – Gordon mechanism, boride ceramics, h-BN, fracture toughness, Zr_xTi_{1-x}B₂ solid solution

e-mail: mpv97@ispms.ru

ВВЕДЕНИЕ

Керамические материалы на основе боридов MeB₂ переходных металлов IV–V подгрупп характеризуются высокой твердостью, прочностью, высокими температурами плавления. Такая комбинация свойств позволяет рассматривать их в качестве материалов для разных областей использования, в том числе в элементах машин и механизмов за счет длительного сохранения свойств и состава при эксплуатации в условиях термомеханических нагрузок. Между тем, характерная для керамических материалов низкая трещиностойкость существенно ограничивает их использование.

Существуют разные подходы, направленные на повышение трещиностойкости керамических материалов. Среди наиболее эффективных методов часто выделяют подход, основанный на создании многослойных керамических композитов с прочными протяженными слоями, разделенными слабыми межфазными границами или менее прочными промежуточными слоями [1]. Однако в ряде случаев анизотропия свойств, характерная для слоистых материалов, в том числе высокая трещиностойкость при формировании трещины по нормали к слоям и крайне низкая трещиностойкость в плоскости слоя ограничивает их применение.

Повышения трещиностойкости керамических композитов в некоторых случаях можно достичь посредством механизма Кука – Гордона [2], реализация которого осуществляется при заметной разнице в прочности керамической матрицы и прочности межфазных границ матрицы-включения или разнице в модулях упругости матрицы и включений. Формирование относительно слабых межфазных границ между матрицей и включениями приводит к остановке распространения трещин при их пересечении с этими границами. В качестве низкомодульных включений могут выступать, например, графит или графитоподобный гексагональный нитрид бора (h-BN) [3]. h-BN часто используют в материалах трибологических контактов. Он имеет слоистую структуру, низкая прочность связей между слоями h-BN обеспечивает их легкое скольжение относительно друг друга, улучшая обрабатываемость керамических материалов.

Целью представленной работы является исследование влияния низкомодульных включений h-BN на трещиностойкость K_{IC} , предел прочности σ высокомодульных керамических композитов на основе боридов Ti и Zr и SiC.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследованы механические свойства керамических композиционных материалов систем TiB₂-ZrB₂-SiC и TiB₂-ZrB₂-SiC-h-BN. В качестве исходных компонентов порошковых смесей использовались порошки TiB₂, ZrB₂, SiC, h-BN, средний размер частиц ко-

торых составил $(2,29 \pm 0,40)$, $(2,54 \pm 1,86)$, $(11,70 \pm 1,50)$ и $(10,80 \pm 3,10)$ мкм соответственно. Объемное содержание TiB_2 , ZrB_2 и SiC в керамическом композите, не содержащем $h\text{-BN}$, выдерживалось в соотношении 16:69:15. В керамическую матрицу $\text{TiB}_2\text{--ZrB}_2\text{--SiC}$ вводились дисперсные включения $h\text{-BN}$, объемное содержание которых составило 3, 5 и 7 об. %. Смешивание компонентов проводилось в планетарном активаторе АГО-2 в течение 3 мин, в качестве перемешивающих тел использовались шары из ZrO_2 . Получение исследуемых керамических композитов осуществлялось посредством спекания порошковых смесей при температуре 1850°C с изотермической выдержкой в течение 20 мин.

Плотность спеченных композитов определена посредством гидростатического взвешивания (принцип Архимеда, ASTM B962). Анализ микроструктуры проведен с помощью растровой электронной микроскопии, средний размер зерен керамической матрицы определен методом случайных секущих. Анализ фазового состава композитов проведен посредством рентгеновской дифракции при $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Относительная микродеформация кристаллической решетки твердого раствора рассчитана по формуле Стокса – Уилсона из уширения рентгеновских рефлексов на дальних углах дифракции. Предел прочности σ на изгиб и трещиностойкость K_{IC} определены при испытаниях по трехточечной схеме нагружения. Для определения трещиностойкости использовались образцы в форме прямоугольных балок с V-надрезом (ASTM C1421). Для определения средних величин предела прочности $s_{\text{и}}$ и трещиностойкости K_{IC} использовались не менее пяти образцов каждого состава.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Микроструктура полученных керамических композитов представлена на рис. 1, в структуре композитов отсутствуют трещины и поры, в том числе на границах раздела между высокомодульной матрицей и низкомодульными включениями.

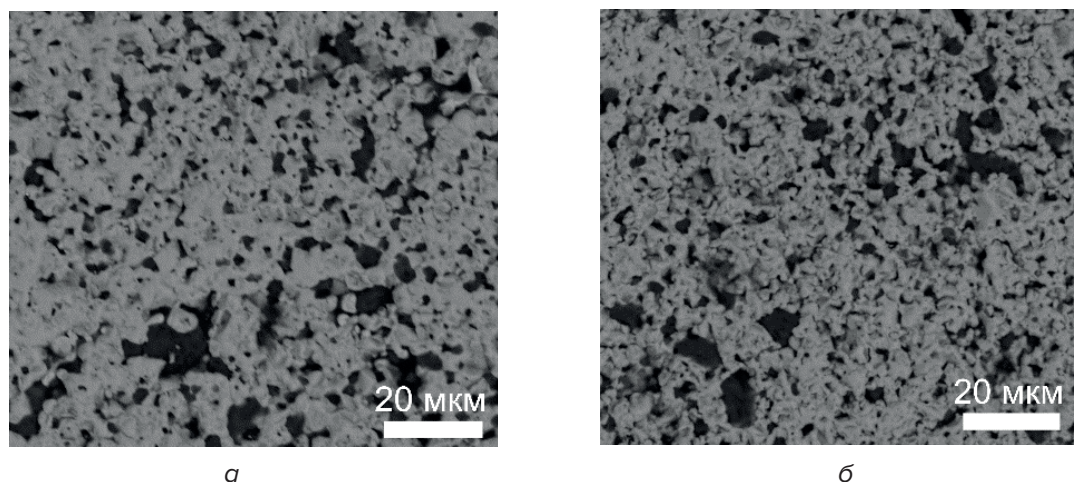


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности керамических композитов:
а – $\text{ZrB}_2\text{--TiB}_2\text{--SiC}$; б – $\text{ZrB}_2\text{--TiB}_2\text{--SiC--}h\text{-BN}$ с 7 об. % $h\text{-BN}$

Средний размер зерен керамической матрицы $\text{ZrB}_2\text{--TiB}_2\text{--SiC}$ и относительная плотность образцов представлена на рис. 2. Исследования микроструктуры керамических композитов показали, что введение $h\text{-BN}$ в керамику $\text{ZrB}_2\text{--TiB}_2\text{--SiC}$ привело к уменьшению среднего размера зерна $\langle d \rangle$ с $(3,61 \pm 0,4)$ мкм в керамических композитах $\text{ZrB}_2\text{--TiB}_2\text{--SiC}$ до $(2,3 \pm 0,1)$ мкм в керамических композитах $\text{ZrB}_2\text{--TiB}_2\text{--SiC--}h\text{-BN}$ с содержанием нитрида бора 7 об. %.

Относительная плотность образцов керамического композиционного материала $\text{ZrB}_2\text{--TiB}_2\text{--SiC}$ составила $(98,2 \pm 0,5) \%$. Введение в порошковую смесь порошка $h\text{-BN}$ привело к увеличению плотности получаемых керамических композитов. Обнаружено, что наибольшую относительную плотность $(99,2 \pm 0,5) \%$ имели образцы керамики с содержанием в них $h\text{-BN}$ 5 об. %. Гексагональная структура нитрида бора обеспечивает ему свойства «твердой смазки», присутствие частиц $h\text{-BN}$ в порошковых смесях способствовало перемещению частиц порошка в процессе горячего прессования, что привело к большему уплотнению керамических композитов с $h\text{-BN}$ в сравнении с композитами без добавки нитрида бора [4–6].

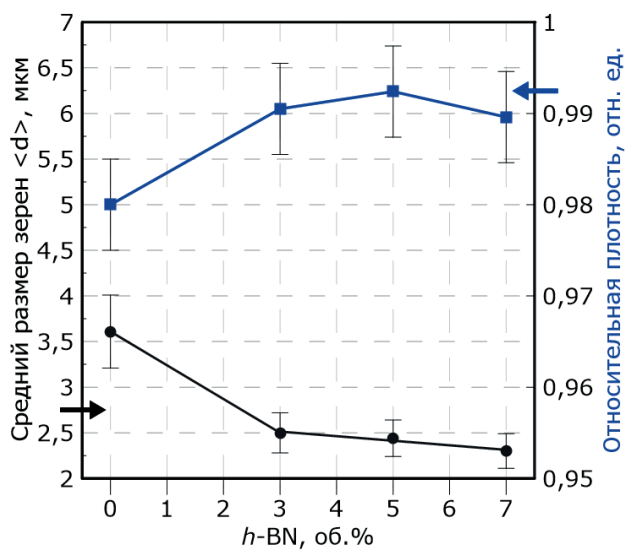


Рис. 2. Средний размер зерна керамической матрицы в композитах $\text{ZrB}_2\text{--TiB}_2\text{--SiC--}h\text{-BN}$ и их относительная плотность в зависимости от содержания в них $h\text{-BN}$

Порошковая смесь $\text{ZrB}_2\text{--TiB}_2\text{--SiC}$ и порошок нитрида бора $h\text{-BN}$ не имели значительной разницы в среднем размере частиц. Так $\langle d \rangle$ в порошковой смеси без нитрида бора и с добавкой нитрида бора составил $(1,39 \pm 0,03) \text{ мкм}$. Таким образом, разница в среднем размере частиц в порошковых смесях не могла быть причиной разницы в среднем размере зерна в полученных керамических композитах. Следует полагать, что нитрид бора выступил в качестве ингибитора роста зерна в керамической композитной матрице $\text{ZrB}_2\text{--TiB}_2\text{--SiC}$. Ранее об уменьшении среднего размера зерна ZrB_2 в керамических композитах при увеличении в них содержания включений нитрида бора сообщалось в системах $\text{ZrB}_2\text{--}h\text{-BN}$ [5], $\text{ZrB}_2\text{--SiC--}h\text{-BN}$ [6], $\text{SiC--ZrB}_2\text{--}h\text{-BN}$ [7].

Рентгеновские дифрактограммы исследуемых керамических композитов и порошковой смеси, не содержащей $h\text{-BN}$, после механической обработки представлены на рис. 3 и рис. 4 соответственно. Обнаружено, что на рентгеновских дифрактограммах полученных керамических композитов отсутствовали рентгеновские рефлексы, принадлежащие боридам TiB_2 и ZrB_2 , но присутствовали рефлексы твердого раствора замещения $\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{B}_2$ на основе ZrB_2 .

Можно было предположить, что образование твердого раствора произошло еще в процессе высокоэнергетического механического смешивания порошков, но на рентгенограмме порошковой смеси после механической обработки, рис. 4, присутствовали рефлексы фаз ZrB_2 , TiB_2 и SiC и отсутствовали рентгеновские рефлексы твердого раствора $\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{B}_2$. В работах [8–9] авторы сообщают, что при спекании в интервале температур $1600\text{--}2000 \text{ }^\circ\text{C}$ между ZrB_2 и TiB_2 образуется твердый раствор переменного состава $\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{B}_2$.

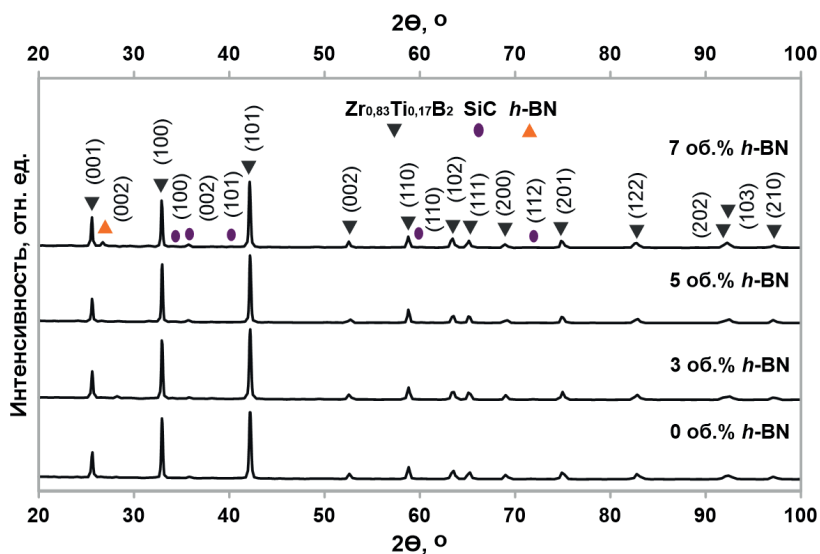


Рис. 3. Рентгенограммы керамических композитов ZrB_2 - TiB_2 -SiC-h-BN с различным объемным содержанием h-BN

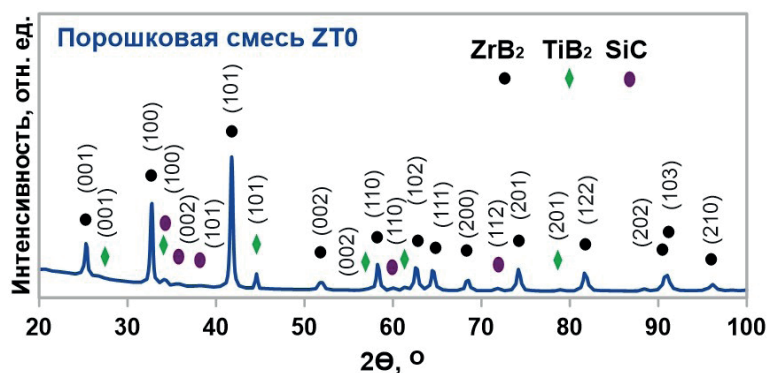


Рис. 4. Рентгенограмма порошковой смеси ZrB_2 - TiB_2 -SiC после высокоэнергетического механического смешивания

В процессе горячего прессования порошковых смесей ZrB_2 - TiB_2 -SiC-h-BN образовался твердый раствор с параметрами решетки $a = 3,1416 \text{ \AA}$ и $c = 3,4799 \text{ \AA}$, соотношение компонентов которого, определенное по закону Вегарда [10], отражает преобладание в нем ионов $Zr - Zr_{0,83}Ti_{0,17}B_2$. Высокоэнергетическое механическое смешивание порошков обеспечило равномерное распределение относительно небольших частиц боридов, тем самым полностью задействовав их в формировании твердого раствора на основе ZrB_2 , который возник в результате полного растворения TiB_2 в образовавшейся новой фазе.

Компоненты полученных керамических композитов ZrB_2 , TiB_2 , SiC и h-BN весьма значительно отличаются термическими коэффициентами линейного расширения. Анализ относительной микродеформации кристаллической решетки $Zr_xTi_{1-x}B_2$ показал, что для композита, не содержащего в составе h-BN, ее величина составила $0,00215 \pm 0,00002$. При добавлении h-BN и увеличении его содержания относительная микродеформация кристаллической решетки твердого раствора уменьшается, рис. 5, что прежде всего связано со снижением внутренних напряжений, приводящих к деформации кристаллической решетки $Zr_xTi_{1-x}B_2$. Учитывая, что условия получения композитов и со-

став твердого раствора не изменились, можно предположить, что именно присутствие h -BN с низким модулем Юнга приводит к снижению относительной микродеформации кристаллической решетки $Zr_xTi_{1-x}B_2$.

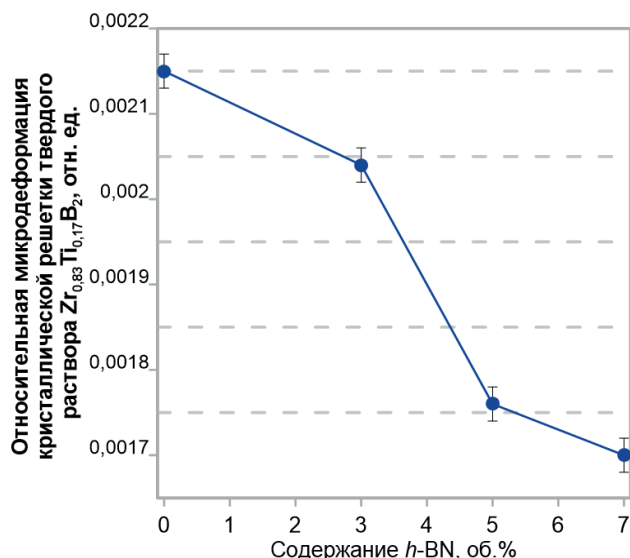


Рис. 5. Влияние объемного содержания h -BN на величину относительной микродеформации кристаллической решетки твердого раствора $Zr_xTi_{1-x}B_2$ исследуемых композитов

Согласно полученным результатам при испытаниях на трехточечный изгиб, прочность керамических композитов на изгиб увеличивалась с повышением содержания низко модульных включений h -BN. Большую прочность имели керамические композиты с содержанием 5 об. % включений гексагонального нитрида бора. Однако дальнейшее увеличение содержания h -BN до 7 об. % привело к уменьшению прочности, рис. 6. Модуль упругости, определенный из деформационных диаграмм полученных керамических композитов, составил (400 ± 7) ГПа, введение h -BN не оказало значительного влияния на модуль упругости композитов.

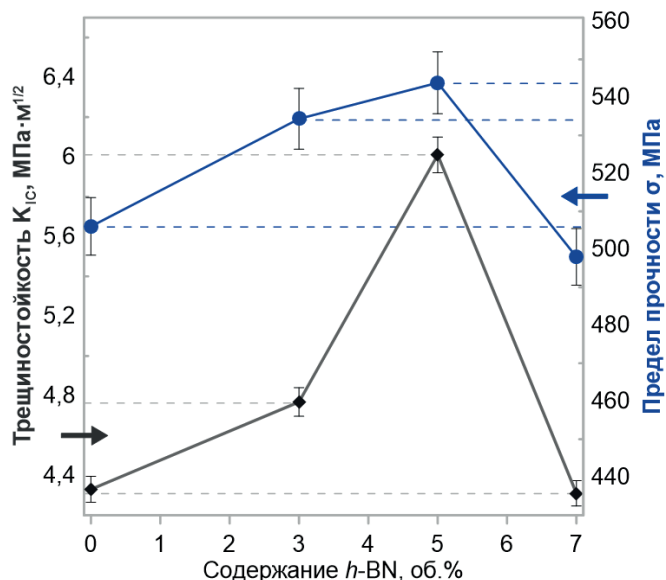


Рис. 6. Влияние объемного содержания h -BN на предел прочности и трещиностойкость K_{IC} при изгибе исследуемых композитов

Как и в случае с прочностью, введение низко модульного h -BN в высоко модульную матрицу системы ZrB_2 – TiB_2 – SiC обеспечивает увеличение трещиностойкости K_{IC} , рис. 6. Наибольшая трещиностойкость достигается при 5 об. % h -BN, но дальнейшее увеличение содержания h -BN до 7 об. % приводит к снижению значений K_{IC} .

В полученных керамических композитах имеют место два дополняющих друг друга механизма увеличения трещиностойкости. В системе ZrB_2 – TiB_2 – SiC повышение трещиностойкости относительно трещиностойкости монофазных боридов ZrB_2 и TiB_2 связано с образованием внутренних сжимающих микронапряжений, которые приводят к торможению и полной остановке трещин. В системе ZrB_2 – TiB_2 – SiC – h -BN введение h -BN обеспечивает действие иного диссипативного механизма повышения трещиностойкости – механизм Кука – Гордона [2]. При этом действие диссипативного механизма, основанного на торможении трещин в полях остаточных сжимающих микронапряжений, нивелируется при снижении микронапряжений вблизи h -BN, что подтверждается снижением микродеформации кристаллической решетки $Zr_xTi_{1-x}B_2$ с увеличением содержания h -BN в исследуемых композитах.

Анализ поверхности разрушения композитов системы ZrB_2 – TiB_2 – SiC – h -BN показал, что магистральная трещина исследуемых композитов ветвится и образует множество микротрещин при контакте с низко модульными включениями h -BN, рис. 7, что является проявлением действия механизма Кука – Гордона.

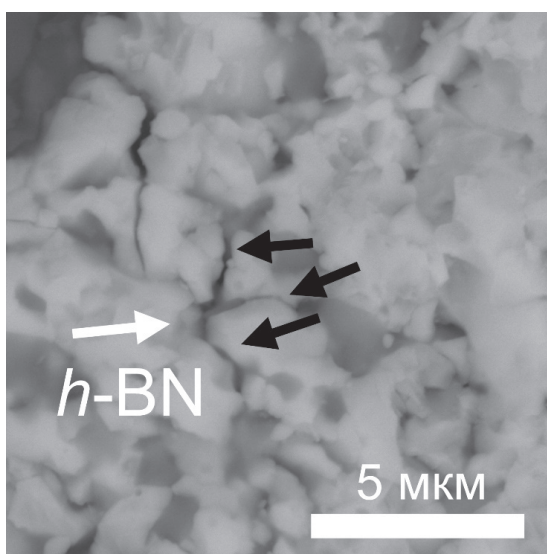


Рис. 7. СЭМ-изображение структуры разрушенного образца, черные стрелки указывают на образованные микротрещины

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что в процессе горячего прессования при температуре 1850 °C в полученных керамических композитах ZrB_2 – TiB_2 – SiC и ZrB_2 – TiB_2 – SiC – h -BN происходит образование твердого раствора $Zr_xTi_{1-x}B_2$. Присутствие включений h -BN в композитной керамической матрице ZrB_2 – TiB_2 – SiC не оказало влияние на состав твердого раствора, но привело к уменьшению микродеформации его кристаллической решетки, что может быть связано с уменьшением величины остаточных напряжений в керамической матрице вблизи включений h -BN.

В керамических композитах ZrB_2 – TiB_2 – SiC – h -BN достигаемая трещиностойкость K_{IC} обусловлена действием двух механизмов – торможением и остановкой трещин в поле остаточных сжимающих напряжений и механизмом Кука – Гордона. В отсутствии

включений h -BN торможение и остановка трещин в керамическом композите обеспечивается полем остаточных сжимающих напряжений, формируемых в следствии разницы в коэффициентах термического линейного расширения компонентов. В присутствии включений h -BN торможение и остановка трещин в керамическом композите обеспечивается не только действием поля сжимающих остаточных напряжений, но механизмом Кука – Гордона. С увеличением объемного содержания h -BN в керамической матрице ZrB_2 – TiB_2 – SiC величина остаточных напряжений уменьшается, увеличивается вклад в трещиностойкость композитов механизма Кука – Гордона.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема FWRW-2021-0009.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bermejo, R. Layered Ceramics / R. Bermejo, M. Deluca // *Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing, and Properties*. – Second Edition, 2013. – Pp. 733–751.
2. Cook, J. A mechanism for the control of crack propagation in all-brittle systems / J. Cook [et al.] // *Proc. Roy. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* – 1964. – Vol. 282. – Iss. 1391. – Pp. 508–520.
3. Increasing fracture toughness of zirconia-based composites as a synergistic effect of the introducing different inclusions / A. S. Buyakov [et al.] // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47. – Iss. 8. – Pp. 10582–10589.
4. Influence of hexagonal boron nitride nanosheets on phase transformation, microstructure evolution and mechanical properties of Si_3N_4 ceramics / M. Tatarková [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2021. – Vol. 41. – Iss. 10. – Pp. 5115–5126.
5. Zou, J. In-situ ZrB_2 – h -BN ceramics with high strength and low elasticity / J. Zou, G.-J. Zhang, Zh.-Yi. Fu // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2020. – Vol. 48. – Pp. 186–193.
6. Vafa, N. P. Role of h -BN content on microstructure and mechanical properties of hot-pressed ZrB_2 – SiC composites / N. P. Vafa, M. Gh. Kakroudi, M. Sh. Asl // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46. – Iss. 13. – Pp. 21533–21541.
7. Исследование влияния нитрида бора на механическую обрабатываемость керамического материала системы SiC – ZrB_2 / М. В. Турченко [и др.] // *Труды ВИАМ*. – 2024. – № 2 (132). – С. 57–66.
8. Processing and properties of zirconium diboride-based composites / F. Monteverde [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2002. – Vol. 22. – Iss. 3. – Pp. 279–288.
9. Influence of TiB_2 and CrB_2 on densification, microstructure, and mechanical properties of ZrB_2 ceramics / J.-H. Yuan [et al.] // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47. – Iss. 19. – Pp. 28008–28013.
10. Ultra-high-temperature ablation behavior of SiC – ZrC – TiC modified carbon / carbon composites fabricated via reactive melt infiltration / Y. Zeng [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2020. – Vol. 40. – Iss. 3. – Pp. 651–659.

REFERENCES

1. Bermejo R., Deluca M. Layered Ceramics. *Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing, and Properties*, Second Edition, 2013, pp. 733–751.
2. Cook J., et al. A mechanism for the control of crack propagation in all-brittle systems. *Proc. Roy. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, 1964, vol. 282, iss. 1391, pp. 508–520.
3. Buyakov A. S., et al. Increasing fracture toughness of zirconia-based composites as a synergistic effect of the introducing different inclusions. *Ceramics International*, 2021, vol. 47, iss. 8, pp. 10582–10589.
4. Tatarková M., et al. Influence of hexagonal boron nitride nanosheets on phase transformation, microstructure evolution and mechanical properties of Si_3N_4 ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, vol. 41, iss. 10, pp. 5115–5126.
5. Zou J., Zhang G.-J., Fu Zh.-Yi. In-situ ZrB_2 – h -BN ceramics with high strength and low elasticity. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, vol. 48, pp. 186–193.
6. Vafa N. P., Kakroudi M. Gh., Asl M. Sh. Role of h -BN content on microstructure and mechanical properties of hot-pressed ZrB_2 – SiC composites. *Ceramics International*, 2020, vol. 46, iss. 13, pp. 21533–21541.
7. Turchenko M. V., Lebedeva Yu. E., Prokofiev V. A., et al. Issledovanie vliyaniya nitrida bora na mekhanicheskuyu obrabatyvaemost' keramicheskogo materiala sistemy SiC – ZrB_2 [Investigation of the boron

- nitride effect on the machinability of SiC–ZrB₂ system ceramic material]. *Trudy VIAM* [Proceedings of VIAM], 2024, N° 2 (132), pp. 57–66. (in Russian).
8. Monteverde F., et al. Processing and properties of zirconium diboride-based composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, vol. 22, iss. 3, pp. 279–288.
 9. Yuan J.-H., et al. Influence of TiB₂ and CrB₂ on densification, microstructure, and mechanical properties of ZrB₂ ceramics. *Ceramics International*, 2021, vol. 47, iss. 19, pp. 28008–28013.
 10. Zeng Y., et al. Ultra-high-temperature ablation behavior of SiC–ZrC–TiC modified carbon / carbon composites fabricated via reactive melt infiltration. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, vol. 40, iss. 3, pp. 651–659.

Статья поступила в редакцию 12.05.2025 г.

ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ФОТОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

¹Е. В. Овчинников, ²Т. Ф. Григорьева,
³Л. А. Сулейманова, ¹А. Е. Овчинников

¹Гродненский государственный университет имени Янки Купалы,
г. Гродно, Республика Беларусь

²Институт химии твердого тела и механохимии
Сибирского отделения Российской академии наук,
г. Новосибирск, Российская Федерация

³Белгородский государственный технологический университет имени В. Г. Шухова,
г. Белгород, Российская Федерация

Применение аддитивных технологий для получения различного типа и изделий является одним из основных направлений в развитии технологии производства. В работе рассмотрены вопросы создания современных композиционных материалов, модифицированных механоактивированными наночастицами, с применением аддитивных технологий триботехнического назначения. Показано, что введение графеновых наночастиц в объем полимерной матрицы приводит к увеличению износостойкости разработанных композиционных материалов.

Ключевые слова: композит, полимер, аддитивные технологии, трение, износ

TRIBOTECHNICAL CHARACTERISTICS OF MECHANICALLY ACTIVATED PHOTOPOLYMER MATERIALS

¹Y. V. Auchynnikau, ²T. F. Grigoreva,
³L. A. Suleimanova, ¹A. Y. Auchynnikau

¹Yanka Kupala State University of Grodno,
Grodno, Republic of Belarus

²Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry
of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Novosibirsk, Russian Federation

³Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov,
Belgorod, Russian Federation

The use of additive technologies for obtaining various types products is one of the main directions in the development of production technology. The paper considers the issues of

creating modern composite materials modified with mechanically activated nanoparticles using additive technologies for tribotechnical purposes. It is shown that the introduction of rapheme nanoparticles into the volume of the polymer matrix leads to an increase in the wear resistance of the developed composite materials.

Key words: composite, polymer, additive technologies, friction, wear

e-mail: ovchin_1967@mail.ru

Аддитивное производство (AM) — это процесс создания трехмерной детали путем постепенного добавления тонких слоев материала на основе цифровой модели. Впервые данная технология была продемонстрирована в 1980 годах Кодамой, который опубликовал статью под названием «Отображение 3D-данных с автоматической подготовкой 3D-моделей». Возможность производить различного типа детали из металлов, керамики и полимеров по данной технологии имеет такие преимущества, как более короткие сроки производства, сокращение отходов, свобода проектирования и автоматизация [1–2]. Поэтому предполагалось, что данный технологический подход может привести к серьезным изменениям в общей схеме производства продукции [3–6], и будет являться одной из производственных технологий следующего поколения. В настоящее время аддитивное производство широко применяется в различных отраслях промышленности, таких как авиастроение, медицина, автомобилестроение.

В целом, аддитивные технологии можно разделить на три класса: процессы изготовления изделий на основе твердых тел (полимерный или металлический роуинг), порошковых материалов (полимеры, металлы, керамика) и жидкости. Стереолитография (SLA), которая является процессом аддитивного производства основанного на полимеризации жидкости под воздействием излучения, является многообещающей с точки зрения универсальности и функциональности, поскольку она позволяет применять различные материалы. С момента своего изобретения Чаком Халлом в 1986 году SLA превратилась в неотъемлемую часть отрасли благодаря четырем основным технологическим инновациям за последние 40 лет [7]. Объекты SLA производятся на основе затвердевания жидких смол путем световой полимеризации. Лазер концентрируется на определенной глубине в объеме смолы, чтобы вызвать процесс полимеризации. Данный процесс повторяется слой за слоем, пока не будет создан твердый 3D-объект. Объекты обладают характеристиками более высокого точного воспроизводства формы электронного макета изделия, более высокой скорости процесса печати и более широкого диапазона выбора материалов, чем те, которые производятся другими технологическими методами [8–9].

Однако у изделий, полученных методом SLA достаточно невысокие механические характеристики, поэтому их сложно применять непосредственно для широкого промышленного производства. Было проведено достаточно большое количество исследований, чтобы решить данную проблему. Большая часть исследований посвящена изменению технологических параметров получения изделий при их производстве. Шим и др. изучали влияние ориентации при печати смолой на точность печати, механические свойства и свойства поверхности [10]. Баданова и др. проанализировали влияние параметров печати, таких как шаблон печати, толщина слоя и плотность структуры подложки [11]. Шартье и др. исследовали условия печати, которые отрицательно влияют на качество печати из-за изменений мощности лазера, скорости сканирования и количества циклов облучения [12]. Однако существует предел идеального технологического формирования изделия в процессе производства, поэтому необходимо исследовать и выполнять обработку изделий после производства детали [13–15].

Отверждение на основе ультрафиолетовой (УФ) обработки в основном применяется в качестве метода постобработки изделий, изготовленных методом *SLA*. УФ-отверждение – это химический метод, направленный на полную полимеризацию оставшейся внутренней смолы в исходном состоянии внутри сформировавшегося изделия. Под воздействием УФ-излучения происходит окончательная полимеризация смолы, увеличиваются размер и масса полимерной цепи, образуются дополнительные химические связи, наподобие сшивки макромолекул. В результате с помощью процесса УФ-постотверждения можно получить однородные и высокомолекулярные материалы, что улучшает механические свойства за счет модифицирования микроструктуры, что в конечном счете сказывается на эксплуатационных характеристиках изделий. Кристиан и др. оценили влияние различий в методах постотверждения (отсутствие источника света и УФ-отверждение) на конечные свойства напечатанных образцов. Згурис и др. нашли условия, необходимые для получения максимальных механических свойств путем изменения условий постобработки для различных смол. Однако во время УФ-отверждения происходит усадка объема из-за уменьшения свободного объема между полимерными цепями. Это может вызывать существенное изменение объема, которое оказывает определяющее и в большинстве случаев отрицательное влияние на точность размеров. Поэтому требуется дополнительная механическая обработка. В большинстве случаев рассматривается частичный подход или только УФ-постобработка или механическая обработка. Представляет интерес изучить комбинированный подход заключающийся в совместном использовании УФ-обработки и механической обработки. Следовательно, для глубокого понимания аддитивного производства методом *SLA* необходимо проанализировать комбинированные эффекты двух методов постобработки. Затем необходимо исследования для понимания и получения новых данных о сложных взаимодействиях между УФ-отверждением и механической обработкой. Это исследование отходит от частичных исследований существующих на данный момент, так как анализирует комбинированный эффект УФ-отверждения и механической обработки. Влияние УФ-обработки на механические свойства было подтверждено с помощью анализа твердости в зависимости от глубины. Интерес представляет анализ изменения в микроструктуре композита на основе фотопорлимерной смолы, происходящей в процессе отверждения фотополимера, распределения частиц в объеме полимера и образование сшитой структуры. Интересным направлением в области создания композиционных полимерных материалов на основе фотополимеров методом *SLA* является модифицирование данных систем различного типа модификаторами. Проведены исследования по введению углеродных частиц в состав фотополимерной матрицы, которые показали положительное влияние данных наноразмерных частиц на фотополимерную матрицу, получаемую методом *SLA*. Данный эффект обусловлен тем, что исследуемые углеродные частицы, в частности графеноподобные являются активными частицами, характеризуются высоким значениями удельной поверхности, наличием достаточно большого количества зарядовых центров, что обеспечивает высокую активность во взаимодействии с полимерной матрицей. В результате данного взаимодействия образуется лабильная сетка физических связей между молекулами полимера и частицами, что и приводит к возрастанию физико-механических характеристик получаемых композиционных материалов. Возможно предположить, что для уменьшения стоимости композиции при применении графеноподобного модификатора, можно использовать механоактивированные частицы. Структура данных частиц может быть то же композиционной и состоящей из твердого силикатсодержащего ядра покрытого слоем полимера, олигомера и полимер-олигомерной композиции. Наличие на поверхности твердой частицы полимерного слоя позволяет повысить термодинамическую совместимость частицы в фотополимерной смоле, а также существенно изменить процесс полимеризации полимера. Данный подход позволит

существенно изменить физико-механические характеристики фотополимерных композиций, в частности триботехнические характеристики.

Целью данного этапа является исследование триботехнических характеристик композиционных материалов на основе промышленно выпускаемых фотополимеров, модифицированных углеродными наночастицами.

Объектом исследований являлись полимерные композиционные материалы, модифицированные механоактивированными частицами.

Для изготовления образцов композиционных материалов использовали фотополимерную смолу марки Nova3D и Anycubic. Для модифицирования фотополимерной матрицы применяли механоактивированные частицы (МА) «полиамид – каолинит» и «каолинит – поливиниловый спирт». Концентрация модификатора составляла от 0,1 до 2 мас. %. Механоактивацию осуществляли на мельнице АГО-2 при ускорении 60 g в течении 4 мин.

Образцы для исследований формировали на оборудовании для аддитивного получения полимерных изделий из фотополимерных смол марки SparkMaker (3D-принтер). Дополнительно полученные образцы обрабатывались УФ-излучением в течение 300 с. Также для изготовления образцов композиционных материалов использовали фотополимерную смолу марки Anycubic 450 nm. Для модифицирования фотополимерной матрицы применяли механоактивированные частицы «полиамид – каолинит» и «каолинит – поливиниловый спирт». Концентрация модификатора составляла от 0,0025 до 4 мас. %. Данные образцы также получали методом 3D-печати.

Триботехнические исследования проводили на машине трения типа FT-2, которая работает по схеме возвратно-поступательного движения длина хода индентора от 5 до 50 мм в условиях сухого трения (контртела), выполненного из стали и отшлифованного на ровной плоской поверхности наждачной шкуркой или шлифовальной пастой до среднего арифметического отклонения профиля поверхности $Ra = 0,1\text{--}0,3$ мкм.

Образцы закрепляли в зажиме машины трения, протирали тканью «бязь», отбеленной, смоченной в этиловом спирте, рабочую сферу и рабочую поверхность контртела, после чего сушили две минуты при комнатной температуре. Испытания проводили при нормальной нагрузке на образец до 20 Н, линейной скорости скольжения 0,036 м/с, температуре поверхности стали (20 ± 5) °С. На рис. 1–5 представлены результаты исследований по определению трибологических свойств фотополимерных композиций, модифицированных механоактивированными частицами «полиамид – каолинит», «каолинит – поливиниловый спирт».

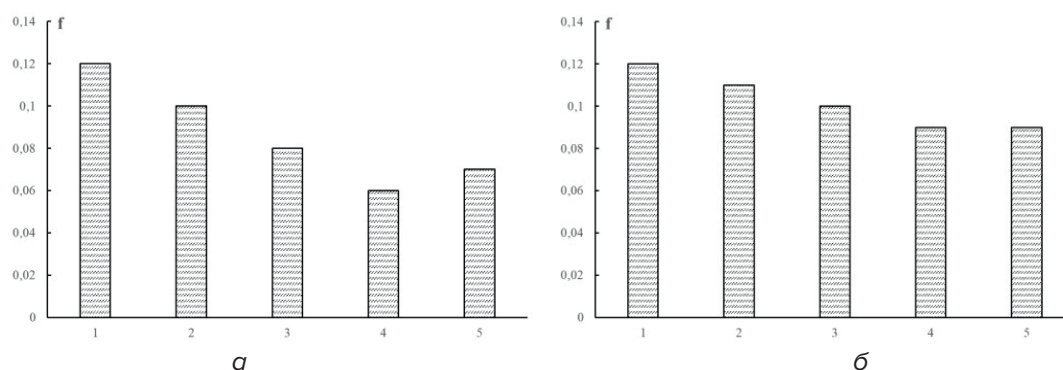


Рис. 1. Значения коэффициента трения композиционных материалов из фотополимерной смолы Anycubic, модифицированной механоактивированными частицами:

а – «полиамид – каолинит»; б – «каолинит – поливиниловый спирт». Время испытаний 100 с, нагрузка 20 Н. Концентрация частиц модификатора в композиционном материале:

а – 1 – 0 мас. %, 2 – 0,025 мас. %, 3 – 1,0 мас. %, 4 – 2,0 мас. %, 5 – 4,0 мас. %;

б – 1 – 0,0025 мас. %, 2 – 0,0375 мас. %, 3 – 0,05 мас. %, 4 – 0,1 мас. %, 5 – 0,2 мас. %

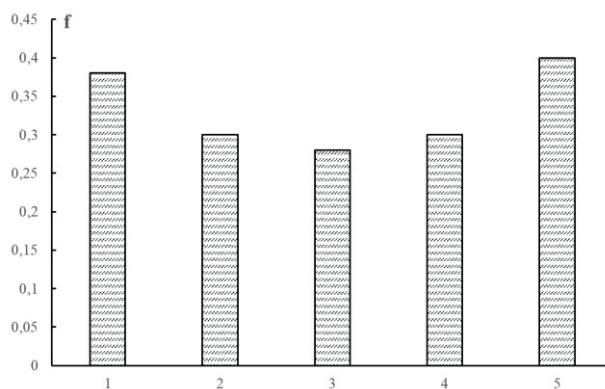


Рис. 2. Значения коэффициента трения композиционных материалов из фотополимерной смолы Nova3D (время испытаний 100 с, нагрузка 20 Н):
 1 – исходный материал; 2 – Nova3D, модифицированного 0,1 мас. % механоактивированными частицами «полиамид – каолинит»; 3 – Nova3D, модифицированного 0,6 мас. % механоактивированными частицами «полиамид – каолинит»; 4 – Nova3D, модифицированного 0,8 мас. % механоактивированными частицами «полиамид – каолинит»; 5 – Nova3D, модифицированного 1 мас. % механоактивированными частицами «полиамид – каолинит»

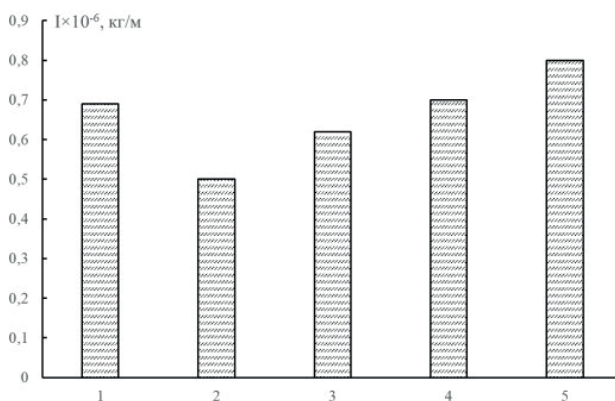


Рис. 3. Массовая интенсивность изнашивания образцов из фотополимерной смолы Anusubis, модифицированной механоактивированными частицами «полиамид – каолинит». Концентрация частиц модификатора:
 1 – 0 мас. %; 2 – 0,025 мас. %; 3 – 1,0 мас. %; 4 – 2,0 мас. %; 5 – 4,0 мас. %. Нагрузка 20 Н

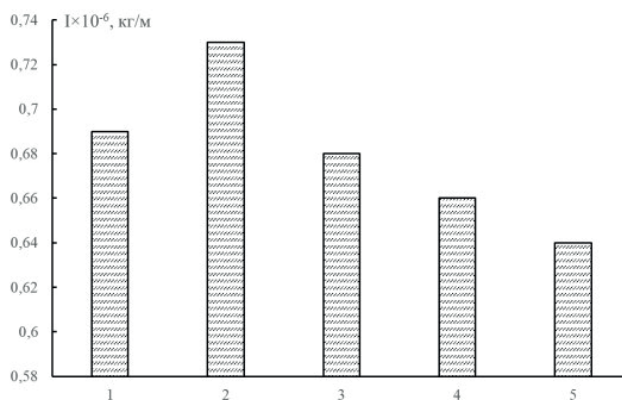


Рис. 4. Массовая интенсивность изнашивания образцов из фотополимерной смолы Anusubis, модифицированной «каолинит – поливиниловый спирт». Концентрация частиц модификатора:
 1 – 0,0025 мас. %; 2 – 0,0375 мас. %; 3 – 0,05 мас. %; 4 – 0,1 мас. %; 5 – 0,2 мас. %. Нагрузка 20 Н

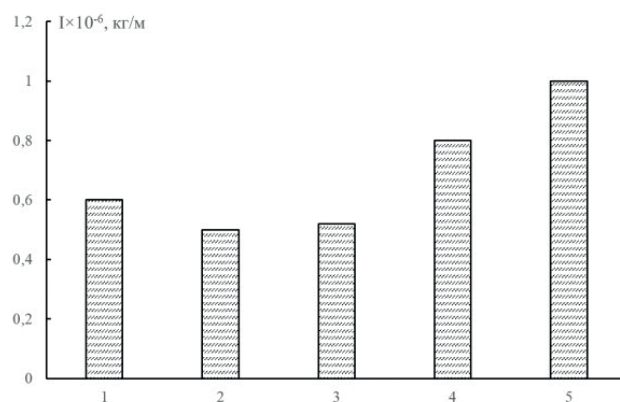


Рис. 5. Массовая интенсивность изнашивания образцов из фотополимера Nova3D, модифицированного механоактивированными частицами «полиамид – каолинит». Концентрация частиц модификатора: 1 – 0 мас. %; 2 – 0,05 мас. %; 3 – 0,1 мас. %; 4 – 0,6 мас. %; 5 – 1 мас. %. Нагрузка 20 Н

Исходя из полученных данных, влияние концентрации и различных по природе происхождения частиц, оказывает не однозначное влияние на триботехнические свойства модифицированных фотополимерных матриц. Зависимость коэффициента трения и интенсивности изнашивания композиционных материалов зависит также от применяемых фотополимерных матриц различных производителей. Однако наиболее оптимальным модификатором для улучшения триботехнических свойств являются механоактивированные частицы «полиамид – каолинит». Применение данного типа механоактивированных частиц позволяет существенно снизить коэффициент трения трущихся тел, а также уменьшить интенсивность изнашивания для всех типов исследуемых фотополимерных смол. Применение механоактивированных частиц на основе «каолинит – поливиниловый спирт» также приводит к улучшению триботехнических характеристик исследуемых фотополимерных композитов. Однако, эффект от применения данного модификатора менее выражен (рис. 1, 4). В ряде случаев даже при малых концентрациях данного модификатора наблюдается возрастание интенсивности изнашивания по отношению к базовому материалу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования по изучению трибологических характеристик механоактивированных полимерных композитов на основе фотополимеров, модифицированных МА частицами «полиамид – каолинит» и «каолинит – поливиниловый спирт». Показано положительное влияние механоактивированных частиц на трибологические характеристики исследуемых фотополимерных материалов, выражающееся в снижении значений коэффициента трения и интенсивности изнашивания разработанных механоактивированных полимерных композиций. Данный эффект обусловлен формированием в структуре композиционного материала сетки лабильных физических связей, возникающей между механоактивированными частицами и молекулами полимера, что и приводит к увеличению физико-механических характеристик разработанных композиционных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Berman, B. 3-D printing: the new industrial revolution / B. Berman // Bus. Horiz. – 2012. – 55 (2):155–62.
2. The effect of few-layer graphene on the complex of hardness, strength, and thermo physical properties of polymer composite materials produced by digital light processing (DLP) 3D printing / S. Kidalov [et al.] // Materials. – 2023. – Vol. 16, N° 3. – P. 1157.

3. Ivanova, O. Additive manufacturing (AM) and nanotechnology: promises and challenges / O. Ivanova, C. Williams, T. Campbell // *Rapid Prototyp. J.* – 2013. – 19 (5):353–64.
4. Триботехнические характеристики фотополимерных материалов, модифицированных графеновыми наночастицами / Е. И. Эйсымонт [и др.] // *Горная механика и машиностроение.* – 2025. – № 1. – С. 78–89.
5. Stansbury, J. W. 3D printing with polymers: challenges among expanding options and opportunities / J. W. Stansbury, M. J. Idacavage // *Dent. Mater.* – 2016. – 32 (1):54–64.
6. Vaezi, M. A review on 3D micro-additive manufacturing technologies / M. Vaezi, H. Seitz, S. Yang // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* – 2013. – 67 (5):1721–54.
7. Recent developments in polymers/polymer nanocomposites for additive manufacturing / H. Wu [et al.] // *Prog. Mater. Sci.* – 2020. – 111. – 100638.
8. Chia, H. N. Recent advances in 3D printing of biomaterials / H. N. Chia, B. M. Wu // *J. Biol. Eng.* – 2015. – 9. – 4.
9. Structure-property relationship of nanoenhanced stereolithography resin for desktop SLA 3D printer / Z. Weng [et al.] // *Compos. Appl. Sci. Manuf.* – 2016. – 88:234–42.
10. Printing accuracy, mechanical properties, surface characteristics, and microbial adhesion of 3D-printed resins with various printing orientations / Ji Suk Shim [et al.] // *The Journal of Prosthetic Dentistry.* – 2020. – Vol. 124, Issue 4. – Pp. 468–475.
11. Badanova, N. Study of SLA printing parameters affecting the dimensional accuracy of the pattern and casting in rapid investment casting / N. Badanova, A. Perveen // *J. Manuf. Mater. Process.* – 2022. – 6 (5). – Pp. 1–25.
12. Influence of irradiation parameters on the polymerization of ceramic reactive suspensions for stereolithography / Thierry Chartier [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society.* – 2017. – Vol. 37, Issue 15. – Pp. 4431–4436.
13. Zhang, J. 3D Printing of Photopolymers / J. Zhang, P. Xiao // *Polym. Chem.* – 2018. – 9. – Pp. 1530–1540.
14. Additive manufacturing (3D printing) : a review of materials, methods, applications and challenges / T. D. Ngo [et al.] // *Compos. B Eng.* – 2018. – 143. – Pp. 172–196.
15. Наноконпозиционные фотополимерные покрытия, модифицированные графенсодержащими частицами / Е. И. Эйсымонт [и др.] // *Современные методы и технологии создания и обработки материалов : сб. науч. тр. : в 3 кн. / редкол.: В. Г. Залесский (гл. ред.) [и др.]. – Минск : ФТИ НАН Беларуси, 2023. – Кн. 1. Материаловедение. – С. 305–315.*

REFERENCES

1. Berman B. 3-D printing: the new industrial revolution. *Bus. Horiz.*, 2012, 55 (2):155–62.
2. Kidalov S., Voznyakovskii A., Vozniakovskii A., Titova S., Auchynnikau Y. The effect of few-layer graphene on the complex of hardness, strength, and thermo physical properties of polymer composite materials produced by digital light processing (dlp) 3d printing. *Materials*, 2023, vol. 16, № 3, p. 1157.
3. Ivanova O., Williams C., Campbell T. Additive manufacturing (AM) and nanotechnology: promises and challenges. *Rapid Prototyp. J.*, 2013, 19 (5):353–64.
4. Eisyment E. I., Vozniakovskii A. A., Ovchinnikov E. V., Vozniakovskii A. P., Povshok T. O. Tribotekhnicheskie kharakteristiki fotopolimernykh materialov, modifitsirovannykh grafenovymi nanochastitsami [Tribotechnical characteristics of photopolymer materials modified with graphene nanoparticles]. *Gornaya mekhanika i mashinostroenie* [Mountain Mechanics and Engineering], 2025, № 1, pp. 78–89. (in Russian).
5. Stansbury J. W., Idacavage M. J. 3D printing with polymers: challenges among expanding options and opportunities. *Dent. Mater.*, 2016, 32 (1):54–64.
6. Vaezi M., Seitz H., Yang S. A review on 3D micro-additive manufacturing technologies. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 2013, 67 (5):1721–54.
7. Wu H., et al. Recent developments in polymers/polymer nanocomposites for additive manufacturing. *Prog. Mater. Sci.*, 2020, 111, 100638.
8. Chia H. N., Wu B. M. Recent advances in 3D printing of biomaterials. *J. Biol. Eng.*, 2015, 9, 4.
9. Weng Z., Zhou Y., Lin W., Senthil T., Wu L. Structure-property relationship of nanoenhanced stereolithography resin for desktop SLA 3D printer. *Compos. Appl. Sci. Manuf.*, 2016, 88:234–42.
10. Ji Suk Shim, Jong-Eun Kim, Sang Hoon Jeong, Yeon Jo Choi, Jae Jun Ryu Printing accuracy, mechanical properties, surface characteristics, and microbial adhesion of 3D-printed resins with various printing orientations. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 2020, vol. 124, issue 4, pp. 468–475.

11. Badanova N., Perveen A. Study of SLA printing parameters affecting the dimensional accuracy of the pattern and casting in rapid investment casting. *J. Manuf. Mater. Process.*, 2022, 6 (5), pp. 1–25.
12. Thierry Chartier, Cyrielle Dupas, Pierre-Marie Geffroy, Vincent Pateloup, Maggy Colas, Julie Cornette, Sophie Guillemet-Fritsch Influence of irradiation parameters on the polymerization of ceramic reactive suspensions for stereolithography. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, vol. 37, issue 15, pp. 4431–4436.
13. Zhang J., Xiao P. 3D Printing of Photopolymers. *Polym. Chem.*, 2018, 9, 1530–1540.
14. Ngo T. D., Kashani A., Imbalzano G., Nguyen K. T. Q., Hui D. Additive manufacturing (3D printing): a review of materials, methods, applications and challenges. *Compos. B Eng.*, 2018, 143, 172–196.
15. Eismont E. I., Vozniakovskii A. P., Vozniakovskii A. A., Ovchinnikov E. V., Ovchinnikov A. E. Nanokompozitsionnye fotopolimernye pokrytiya, modifitsirovannye grafensoderzhashchimi chastitsami [Nanocomposite photopolymer materials modified by Graphene-containing particles]. *Sovremennye metody i tekhnologii sozdaniya i obrabotki materialov. Materialovedenie* [Advanced Methods and Technologies of Materials Development and Processing. Materials Science]. Minsk, Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus Publ., 2023, pp. 305–315. (in Russian).

Статья поступила в редакцию 07.07.2025 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НИТРИДНЫХ СЛОЕВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЙ СТАЛИ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО АЗОТИРОВАНИЯ

П. А. Палканов, А. А. Фомин

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.,
г. Саратов, Российская Федерация

В работе исследовали функциональные характеристики цилиндрических спиральных сверл из быстрорежущей стали марки Р6М5, подвергнутые индукционной химико-термической обработке в среде газообразного азота избыточного давления $(0,20 \pm 0,05)$ МПа. Процесс азотирования проводился в специально разработанной камере, представляющей собой герметичный сосуд из кварца, помещенный в индуктор. Температура инструмента задавалась с помощью тока индуктора, равного 2,5 кА. Установлено, что при токе индуктора 2,5 кА изделие прогревалось свыше 900 °С. Также в ходе проведения процесса обработки инструмента произошло его поверхностное упрочнение до твердости (14 ± 1) ГПа. Результаты исследований эксплуатационных характеристик инструментов показали, что высокотемпературное азотирование существенно увеличивает срок службы сверл, демонстрируя преимущество перед традиционными методами обработки, такими как газовая закалка и азотирование в аммиачной среде в ретортной печи.

Ключевые слова: быстрорежущая сталь, индукционный нагрев, азотирование, микротвердость, эксплуатационные характеристики

STUDY OF PERFORMANCE CHARACTERISTICS OF NITRIDE LAYERS OBTAINED ON TOOL STEEL BY HIGH-TEMPERATURE NITRIDING

P. A. Palkanov, A. A. Fomin

Yuri Gagarin State Technical University of Saratov,
Saratov, Russian Federation

The work investigated the functional characteristics of cylindrical twist drills made of high-speed steel grade R6M5, subjected to induction chemical-thermal treatment in a gaseous nitrogen environment with an excess pressure of $(0,20 \pm 0,05)$ MPa. The nitriding process was carried out in a specially designed chamber, which was a sealed quartz vessel placed in an

inductor. The tool temperature was set using an inductor current of 2.5 kA. It was found that at an inductor current of 2.5 kA, the product heated up to over 900 °C. Also, during processing, the tool underwent surface hardening, achieving a hardness of (14 ± 1) GPa. The results of the tool performance studies showed that high temperature nitriding significantly increases the service life of drills, demonstrating an advantage over traditional processing methods such as gas quenching and ammonia nitriding in a retort furnace.

Keywords: high-speed steel, induction heating, nitriding, microhardness, operating performance

e-mail: maikmozovskii@mail.ru

ВВЕДЕНИЕ

Совершенствование металлообрабатывающего оборудования и расширение номенклатуры обрабатываемых материалов приводит к необходимости разработки новых инструментальных материалов и методов их упрочнения [1, 2].

На данный момент в машиностроительном производстве не существует универсальных методов повышения эксплуатационных свойств металлообрабатывающего изделия. Все многообразие используемых технологий упрочняющей обработки условно разделяется на следующие группы: термическое упрочнение (ТО), нанесение покрытий, химико-термическая обработка (ХТО) и комбинированные методы. Для создания упрочненных слоев наибольшее распространение получила ХТО, в частности азотирование.

Азотирование применяется для повышения поверхностной твердости, износостойкости и усталостной прочности различных металлов. В частности, быстрорежущие стали (обладающие высоким сопротивлением пластической деформации и износостойкостью) обычно азотируются, поскольку без ХТО обработки они обладают невысокими механическими свойствами и теплостойкостью. Данные свойства могут быть улучшены обычными методами газового или плазменного азотирования [3, 4]. Однако эти методы характеризуются большой длительностью обработки (от нескольких часов до нескольких суток). Как правило, данные проблемы не являлись ограничивающими при крупносерийном производстве, но в связи с активным применением перспективных материалов появилась потребность в развитии компактных производств, использующих различные экспериментальные методы упрочнения поверхности.

На сегодняшний день интенсификация процессов химико-термической обработки проводится за счет повышения температуры процесса, активности насыщающей рабочей среды, наложения ультразвука и т. д. Повышение температуры обеспечивается за счет применения концентрированных потоков энергии или изменением вида теплопередачи от источника к изделию (использование электроконтактного нагрева, индукционного нагрева).

Примером повышения эффективности является метод лазерного азотирования, включающей плавление металлической поверхности обрабатываемого изделия в среде газообразного азота с последующим формированием нитридного слоя. Локальный нагрев подложки, выше точки плавления металла, происходит за счет воздействия излучения мощностью от 0,5 до 3 кВт и длительностью импульса от 0,5 до 9,0 мс [5]. В результате лазерного азотирования формируется упрочненный слой глубиной от 10 до 150 мкм и твердостью от 9 до 13 ГПа [6]. Основными недостатками данного метода являются высокая вероятность появления микротрещин на поверхности обрабатываемых изделий и ухудшение шероховатости после проведения процесса, следовательно, возникает необходимость дополнительной механической доработки поверхности [7].

Альтернативным методом нагрева при ХТО может являться индукционный нагрев, который позволяет проводить нагрев стальных изделий в широком диапазоне темпе-

ратур. Следовательно, высокотемпературный поверхностный нагрев способствует сокращению длительности процесса ХТО. Например, применение индукционного нагрева при цементации титана уменьшает длительность процесса до 8 мин [8]. Исходя из указанного, наиболее перспективным способом нагрева изделий во время процесса азотирования может являться индукционный нагрев [9]. Данный способ нагрева позволяет проводить ускоренный и равномерный нагрев изделий простой формы [10]. Таким образом, для повышения эксплуатационных свойств металлообрабатывающего инструмента предлагается проводить ХТО в среде газообразного азота с применением индукционного нагрева.

Ранее был разработан метод высокотемпературного азотирования с помощью индукционного нагрева изделия в газовой среде. В этом процессе упрочняемый дискообразный образец ($D = 10$ мм, $h = 5$ мм) посредством оснастки размещался в специально разработанной герметичной камере, которая заполнялась газообразным азотом [11, 12].

Таким образом, цель данной работы заключается в исследовании функциональных характеристик металлообрабатывающего инструмента, упрочненного методом высокотемпературного азотирования.

МЕТОДОЛОГИЯ

В исследованиях применялись цилиндрические спиральные сверла ($D = 8$ мм и $h = 115$ мм) из быстрорежущей инструментальной стали Р6М5 без предварительной термической обработки.

Индукционная химико-термическая обработка (ИХТО) проводилась в разработанной камере на базе установки «ВЧ-15А» (рис. 1). Рабочая часть сверла позиционировалась на уровне индуктора. Перед процессом азотирования из камеры вытеснялся воздух путем продувки (не менее 60 с) газообразным азотом, подача которого осуществлялась через отверстие в нижнем основании камеры. Далее закрывался выпускной клапан камеры, в результате чего внутри камеры создавалось избыточное давление газообразного азота (около $(0,20 \pm 0,05)$ МПа). Высокотемпературное азотирование проводилось в температурном диапазоне 970–990 °С в течение 10 мин при давлении $(0,2 \pm 0,05)$ МПа.

После завершения выдержки с помощью выпускного клапана производилась продувка камеры газообразным азотом под давлением 0,2–0,3 МПа. В результате чего происходило остывание сверла до температуры около 550–570 °С. Дальнейшее охлаждение до комнатной температуры проводилось в рабочей камере в течение 15–20 мин, после чего сверло извлекали из реакционной камеры.

Для сравнительной оценки эксплуатационных характеристик цилиндрические сверла идентичной геометрии (3 шт. на каждый метод) были подвергнуты обработке различными методами, которые широко используются в крупносерийном промышленном производстве, в частности газовая закалка (ТО) и азотирование в среде аммиака (табл. 1).

В качестве обрабатываемого материала был выбран лист из конструкционной стали марки Ст3 толщиной 10 мм. Процесс сверления проводился на вертикально-фрезерном станке с ЧПУ «AKIRA SEIKI V4,5» (рис. 2а) при режимах обработки: частота вращения шпинделя – 470 об/мин и подачей – 25 м/мин. Для охлаждения инструмента использовали водосмешиваемую смазочно-охлаждающую жидкость (СОЖ) «TECHCOOL 3500». Жидкость подавалась в область резания через форсунки со скоростью потока 7,5 л/мин на протяжении всей операции.

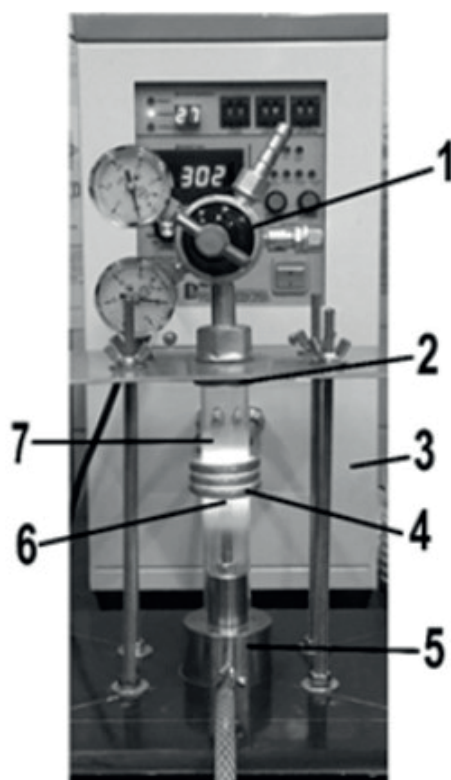


Рис. 1. Конструкция разработанной камеры для высокотемпературного азотирования:
 1 – выпускной редукционный клапан; 2 – верхнее основание камеры для стравливания рабочей газообразной среды; 3 – установка «ВЧ-15А»; 4 – водоохлаждаемый индуктор;
 5 – нижнее основание камеры для напуска рабочей газообразной среды;
 6 – металлический образец; 7 – кварцевая трубка камеры

Табл. 1

Методы и режимы упрочнения стальных цилиндрических сверл

№ образца	Режим термической обработки	Режимы азотирования
1–3	Газовая закалка при температуре 1250 °С и 3-х кратный отпуск при температуре 520 °С	ИХТО в среде газообразного азота при температуре 970–990 °С в течение 10 мин ($I_{\text{инд}} = 2,5 \text{ кА}$, $f = 65,6 \text{ кГц}$); толщина диффузионного слоя 0,15–0,2 мм
4–6	Газовая закалка при температуре 1250 °С и 3-х кратный отпуск при температуре 520 °С	Производственное азотирование методом «ZeroFlow» в среде аммиака при температуре 520 °С в течение 30 ч; толщина диффузионного слоя 0,2–0,3 мм
7–9	Газовая закалка при температуре 1250 °С и 3-х кратный отпуск при температуре 520 °С	–

После эксперимента производительность обработки оценивалась качественно относительно износа инструмента и чистоты поверхности просверленных отверстий с помощью оптического микроскопа «МБС-10». Поскольку износ задней поверхности яв-

ляется наиболее распространенным критерием стойкости инструмента при сверлении, поэтому, принимая это во внимание, выполняли сверление одинакового количества отверстий на одно сверло (15 шт.) (рис. 2б), однако, если происходил критический износ, испытания останавливали. Также проводилось измерение микротвердости на рабочей поверхности сверл до и после эксперимента, с помощью V-образного предметного стола. Твердость оценивалась методом микроиндентирования (микротвердомер «Durascan-20») при нагрузке на индентор Виккерса, равной 100 гс (0,98 Н).

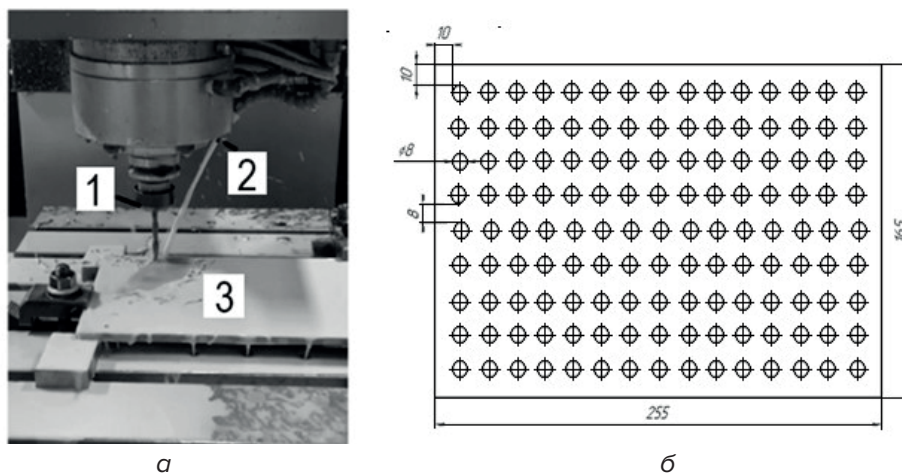


Рис. 2. Процесс (а) и схема (б) сверления на вертикально-фрезерном станке с ЧПУ «AKIRA SEIKI V4,5»: 1 – режущий инструмент; 2 – форсунка для подачи СОЖ; 3 – стальной лист

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведения исследований функциональных характеристик режущего инструмента было установлено, что износ рабочей поверхности происходит на всех сверлах независимо от метода их упрочнения (рис. 3).

На сверле, которое было обработано термической обработкой с последующим высокотемпературным азотированием в среде газообразного азота при температуре 970–990 °С (рис. 3а), произошло небольшое скалывание по ширине перемычки. На режущих кромках инструмента не было установлено критического износа и притупления, также при изучении задней и передней поверхности сверла не было выявлено скругления углов кромок. На одной из задних поверхностей произошло слоистое скалывание. Отсутствие критического износа/разрушения рабочей поверхности инструмента способствовало сверлению отверстий без заусенцев (рис. 3б).

При использовании сверла, упрочненного термической обработкой с дальнейшим азотированием в среде аммиака при температуре 520 °С, наблюдалось образование заусенцев с восьмого просверленного отверстия (рис. 3г), также было заметно закругление углов режущих кромок. В процессе механической обработки произошло смятие перемычки инструмента, что привело к ухудшению его центрирования и, как следствие, к скруглению кромок (рис. 3в). Также по задним поверхностям наблюдалось образование скола в виде канавки.

В процессе резания сверлом, подвергнутом термической обработке, на его задней поверхности произошло скалывание, нарушающее геометрию режущей кромки (рис. 3д). Однако, критического износа по ширине перемычке выявлено не было, что обеспечивало центрирование инструмента в процессе сверления и, как следствие, позволило получить отверстия без заусенцев (рис. 3е).

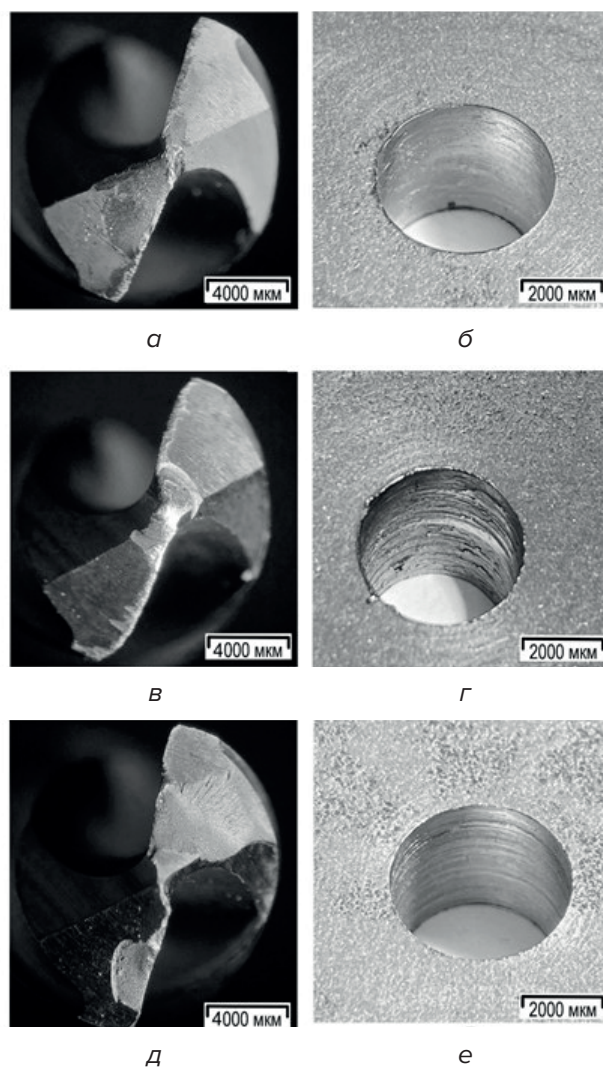


Рис. 3. Геометрия рабочей поверхности инструмента после эксперимента (а, в, д) и последнее просверленное отверстие (б, г, е):
а, б – метод упрочнения ТО + ИХТО; в, г – метод упрочнения ТО + производственное азотирование; д, е – ТО

Результаты измерения микротвердости рабочей поверхности сверл (среднее значение по группе инструмента) до и после эксперимента представлены в табл. 2.

Табл. 2

Результаты исследования эксплуатационных характеристик цилиндрических сверл

№ образца	Микротвердость, $HV_{0,98}$		Количество отверстий до износа
	до	после	
1–3	1480 (≈ 15 ГПа)	1245 ($\approx 12,5$ ГПа)	15 ± 2
4–6	1225 (≈ 12 ГПа)	1050 (≈ 10 ГПа)	12 ± 2
7–9	1170 (≈ 11 ГПа)	980 ($\approx 9,5$ ГПа)	10 ± 3

Таким образом, в результате сверления листа из конструкционной стали происходило снижение микротвердости на всех инструментах примерно на $(200 \pm 50) HV_{0,98}$. Вероятно, это связано с высокой температурой, возникающей в зоне сверления и при-

водящей к частичному разупрочнению рабочей поверхности инструмента. Также стоит отметить, что термически обработанное сверло с последующей ИХТО обладает лучшими показателями эксплуатационных свойств по сравнению с инструментами, упрочненными другими методами. Несмотря на образование микровыкрашивания на поверхности режущей кромки изделия, его можно продолжить эксплуатировать, но чистота получаемых отверстий будет меньше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопоставлены результаты твердости рабочей поверхности и эксплуатационных характеристик изделий, упрочненных предлагаемым методом и методами, применяемыми в современной промышленности, в частности газовой закалкой и азотировании в среде аммиака. Результаты исследований эксплуатационных характеристик инструментов показали, что высокотемпературное азотирование существенно увеличивает срок службы сверл, демонстрируя преимущество перед традиционными методами обработки, такими как газовая закалка и азотирование в аммиачной среде в ретортной печи

ЛИТЕРАТУРА

1. Мокрицкий, Б. Я. Управление работоспособностью металлорежущего инструмента путем нанесения покрытий, механической упрочняющей обработки и контроля качества / Б. Я. Мокрицкий // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2010. – № 9. – С. 38–47.
2. Impact of cutting tool wear on residual stresses induced during turning of a 15–5 PH stainless steel / F. Clavier [et al.] // Procedia CIRP. – 2020. – Vol. 87. – Pp. 107–112.
3. Miyamoto, J. The effect of plasma nitriding treatment time on the tribological properties of the AISI H13 tool steel / J. Miyamoto, P. Abraha // Surface & Coatings Technology. – 2019. – Vol. 375. – Pp. 15–21.
4. Shen, H. Influence of temperature and duration on the nitriding behavior of 40Cr low alloy steel in mixture of NH_3 and N_2 / H. Shen, L. Wang // Surface & Coatings Technology. – 2019. – Vol. 378. – P. 124953.
5. Investigations on enhancing the surface mechanical and tribological properties of A356 Al alloy using pulsed laser-assisted nitriding / A. R. Kulkarni [et al.] // Applied Surface Science. – 2021. – Vol. 540. – P. 148361.
6. Laser gas assisted treatment of AISI H12 tool steel and corrosion properties / B. S. Yilbas [et al.] // Optics and Lasers in Engineering. – 2014. – Vol. 54. – Pp. 8 – 13.
7. Carpenne, E. Laser nitriding of iron and aluminum / E. Carpenne, P. Schaaf // Applied Surface Science. – 2002. – Vol. 186. – Pp. 100–104.
8. Functionally graded Ti (C, N) coatings and their production on titanium using solid-state carburization associated with induction heat treatment / A. Fomin [et al.] // Composite Structures. – 2020. – Vol. 245. – P. 112393.
9. Rapid nitriding mechanism of titanium alloy by gas blow induction heating / S. Takesue [et al.] // Surface & Coatings Technology. – 2020. – Vol. 399. – P. 126160.
10. Microstructure and hardness of carbon and tool steel quenched with high-frequency currents / A. Fomin [et al.] // Proc. SPIE. – 2018. – Vol. 10716. – P. 107161.
11. Палканов, П. А. Влияние тока индуктора при азотировании стали Р6М5 на структуру и микротвердость диффузионного слоя / П. А. Палканов, В. А. Кошуро, А. А. Фомин // Вопросы электро-технологии. – 2021. – № 2. – С. 5–12.
12. Палканов, П. А. Влияние технологических параметров индукционного азотирования инструментальной стали Р6М5 на микротвердость и толщину диффузионного слоя / П. А. Палканов, В. А. Кошуро, А. А. Фомин // Вестник МЭИ. – 2022. – № 2. – С. 95–104.

REFERENCES

1. Mokritskii B. Ya. Upravlenie rabotosposobnost'yu metallorazhushchego instrumenta putem naneseniya pokrytii, mekhanicheskoi uprochnyayushchei obrabotki i kontrolya kachestva [Management of the performance of metal cutting tools through the application of coatings, mechanical strengthening treatment, and quality control]. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya* [Reinforcing Technologies and Coatings], 2010, № 9, pp. 38–47. (in Russian).

2. Clavier F., Valiorgue F., Courbon C., Dumas M., Rech J. Impact of cutting tool wear on residual stresses induced during turning of a 15–5 PH stainless steel. *Procedia CIRP*, 2020, vol. 87, pp. 107–112.
3. Miyamoto J., Abrahama P. The effect of plasma nitriding treatment time on the tribological properties of the Al-Si H13 tool steel. *Surface & Coatings Technology*, 2019, vol. 375, pp. 15–21.
4. Shen H., Wang L. Influence of temperature and duration on the nitriding behavior of 40Cr low alloy steel in mixture of NH_3 and N_2 . *Surface & Coatings Technology*, 2019, vol. 378, p. 124953.
5. Kulkarni A. R., Shukla A. K., Prabu S. S. M., Subramaniam S., Balaji V. P., Palani I. A., Jayaprakash M. Investigations on enhancing the surface mechanical and tribological properties of A356 Al alloy using pulsed laser-assisted nitriding. *Applied Surface Science*, 2021, vol. 540, p. 148361.
6. Yilbas B. S., Toor I. H., Malik J., Patel F. Laser gas assisted treatment of AISI H12 tool steel and corrosion properties. *Optics and Lasers in Engineering*, 2014, vol. 54, pp. 8–13.
7. Carpena E., Schaaf P. Laser nitriding of iron and aluminum. *Applied Surface Science*, 2002, vol. 186, pp. 100–104.
8. Fomin A., Voyko A., Fomina M., Mokrousov S., Koshuro V. Functionally graded Ti (C,N) coatings and their production on titanium using solid-state carburization associated with induction heat treatment. *Composite Structures*, 2020, vol. 245, p. 112393.
9. Takesue S., Kikuchi S., Misaka Y., Morita T., Komotori J. Rapid nitriding mechanism of titanium alloy by gas blow induction heating. *Surface & Coatings Technology*, 2020, vol. 399, p. 126160.
10. Fomin A., Fedoseev M., Palkanov P., Voyko A., Fomina M., Koshuro V., Zakharevich A., Kalganova S., Rodionov I. Microstructure and hardness of carbon and tool steel quenched with high-frequency currents. *Proc. SPIE*, 2018, vol. 10716, p. 107161.
11. Palkanov P. A., Koshuro V. A., Fomin A. A. Vliyanie toka induktora pri azotirovanii stali R6M5 na strukturu i mikro-tverdost' diffuzionnogo sloya [The influence of the inductor current during the nitriding of steel P6M5 on the structure and microhardness of the diffusion layer]. *Voprosy elektro-tehnologii* [Questions of Electrotechnology], 2021, № 2, pp. 5–12. (in Russian).
12. Palkanov P. A., Koshuro V. A., Fomin A. A. Vliyanie tekhnologicheskikh parametrov induktsionnogo azotirovaniya instrumentalnoi stali R6M5 na mikro-tverdost' i tolshchinu diffuzionnogo sloya [The influence of technological parameters of induction nitriding of tool steel R6M5 on microhardness and thickness of the diffusion layer]. *Vestnik MEI* [Bulletin of MPEI], 2022, № 2, pp. 95–104. (in Russian).

Статья поступила в редакцию 21.05.2025 г.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ Ti–6Al–4V/TiC МЕТОДОМ ПРОВОЛОЧНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

А. В. Панин, М. С. Казаченко,
Г. А. Прибытков, С. А. Мартынов

Институт физики прочности и материаловедения
Сибирского отделения Российской академии наук,
г. Томск, Российская Федерация

В работе проведен сравнительный анализ микроструктуры образцов титанового сплава Ti–6Al–4V и металломатричного композита Ti–6Al–4V/TiC, полученных методом проволочной электронно-лучевой аддитивной технологии. В качестве фидстока для 3D-печати образцов Ti–6Al–4V и Ti–6Al–4V/TiC использовали соответственно проволоку Ti–6Al–4V и тонкие стержни квадратного сечения из сплава Ti–6Al–4V, подвергнутые предварительному науглероживанию. Микроструктуру и фазовый состав титановой проволоки, науглероженных стержней, а также 3D-напечатанных образцов Ti–6Al–4V и Ti–6Al–4V/TiC изучали с помощью рентгеновского дифракционного анализа, оптической и сканирующей электронной микроскопии. Концентрацию углерода и других легирующих элементов в исходном сырье и 3D-напечатанных образцах измеряли с помощью энергодисперсионного анализа. Методом дифракции обратнорассеянных электронов продемонстрировано влияние режимов диффузионного насыщения углеродом на форму, размеры и плотность распределения частиц TiC в 3D-напечатанном композите Ti–6Al–4V/TiC. Обсуждаются механизмы упрочнения 3D-напечатанных композитов Ti–6Al–4V/TiC.

Ключевые слова: металломатричные композиты, проволочная электронно-лучевая аддитивная технология, титановые сплавы, микроструктура, Ti–6Al–4V/TiC

FABRICATION OF METAL MATRIX COMPOSITES Ti–6Al–4V/TiC USING WIRE-FEED ELECTRON BEAM ADDITIVE TECHNOLOGY

A. V. Panin, M. S. Kazachenok,
G. A. Pribytkov, S. A. Martynov

Institute of Strength Physics and Materials Science
of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Tomsk, Russian Federation

In this work, a comparative analysis of the microstructure of titanium alloy samples Ti–6Al–4V and metal matrix composite Ti–6Al–4V/TiC produced by wire electron beam additive technology was carried out. Titanium Ti–6Al–4V wire and thin square-section bars of pre-carburised Ti–6Al–4V alloy were used as feedstock for the 3D printing of Ti–6Al–4V and Ti–6Al–4V/TiC samples, respectively. The microstructure and phase composition of titanium wire, carburised rods and 3D printed samples of Ti–6Al–4V and Ti–6Al–4V/TiC were investigated using X-ray diffraction analysis, optical and scanning electron microscopy. The concentration of carbon and other alloying elements in the raw materials and 3D printed samples was measured using energy dispersive analysis. Backscattered electron diffraction is used to show how diffusion saturation modes with carbon affect the shape, size and density distribution of TiC particles in the 3D printed Ti–6Al–4V/TiC composite. Mechanisms of strengthening of 3D printed Ti–6Al–4V/TiC composites were discussed.

Keywords: metal matrix composites, wire-feed electron beam additive manufacturing, titanium alloys, microstructure, Ti–6Al–4V/TiC

e-mail: pav@ispms.ru

ВВЕДЕНИЕ

Титановый сплав Ti–6Al–4V (BT6 в Российской классификации) получил широкое распространение в различных отраслях промышленности, особенно в авиастроении и медицинских технологиях, благодаря своему высокому сопротивлению коррозии, значительной удельной прочности и отличной биосовместимости [1]. Тем не менее, его недостаточные твердость и прочность, а также низкие износостойкость и теплопроводность ограничивают более широкое его использование. В последние десятилетия титаноматричные композиты, армированные частицами карбида титана (TiC), борида титана (TiB) и карбида кремния (SiC), привлекают всё большее внимание исследователей и инженеров [2–4]. Сочетание твердых керамических частиц с пластичной металлической матрицей обеспечивает материалу одновременно устойчивость к деформации, высокое сопротивление абразивному износу и способность выдерживать значительные нагрузки при повышенных температурах.

Недостатками получения металлических матричных композитов традиционными методами литья и порошковой металлургии являются сложность и высокая стоимость производственного процесса [5]. Кроме того, при литье возникают дендритные структуры карбидов и боридов, ухудшающие ударную вязкость композита. Современные тенденции направлены на развитие аддитивных технологий, которые открывают новые возможности для получения изделий сложной формы, включая конструкции с замкнутыми внутренними полостями. Важным преимуществом аддитивных методов является значительная экономия материала по сравнению с классическим механообработывающим производством, при котором до 70 % исходной заготовки превращается в отходы.

При аддитивном изготовлении титаноматричных композитов Ti–6Al–4V/TiC в качестве фидстока используют смеси, состоящие из порошков Ti–6Al–4V и TiC [6, 7], проволоку, содержащую карбидные частицы [8], либо карбидный порошок, который подается в ванну расплава, образующуюся при плавлении титановой проволоки [9, 10]. Несмотря на то, что проволочная аддитивная технология обеспечивает более высокую скорость послойного выращивания изделий, в том числе, в безвоздушном пространстве, получение проволоки, содержащей карбидные частицы, является трудоемким и дорогостоящим процессом.

Ранее [11] авторами данной работы была продемонстрирована возможность изготовления титаноматричных композитов путем электронно-лучевого плавления прут-

ков из титанового сплава Ti–6Al–4V, подвергнутых предварительному диффузионному насыщению. В настоящей работе проведен сравнительный анализ микроструктуры и фазового состава образцов титанового сплава Ti–6Al–4V и композита Ti–6Al–4V/TiC, полученных методом проволоочной электронно-лучевой аддитивной технологии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве фидстока для аддитивного изготовления образцов сплава Ti–6Al–4V и композитов Ti–6Al–4V/TiC использовали соответственно проволоку Ti–6Al–4V диаметром 1,6 мм и тонкие стержни из сплава Ti–6Al–4V поперечного сечения 1,5×1,5 мм и длиной 150 мм. Стержни были вырезаны на электроискровом станке из листового проката Ti–6Al–4V толщиной 1,5 мм и подвергнуты последующему диффузионному насыщению углеродом (рис. 1а). Процесс диффузионного насыщения углеродом заключался в размещении стержней из сплава Ti–6Al–4V в термостойком контейнере на подкладке из сажи марки П-803, засыпании стержней сажей со всех сторон, последующем нагреве в вакууме до температуры 1200–1300 °С, выдержке в течение 2–4 ч и последующем постепенном охлаждении [11]. Максимальный привес по массе науглероженных стержней Ti–6Al–4V достигал 0,9 мас. %.

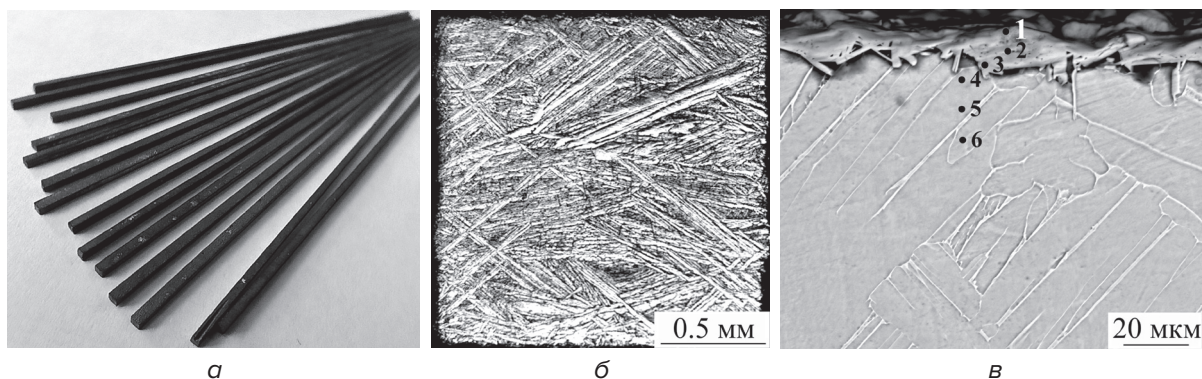


Рис. 1. Внешний вид и микроструктура поперечного сечения стержня из титанового сплава Ti–6Al–4V, науглероженного при 1300 °С в течение 4 ч:

а – внешний вид стержней; б – оптическое изображение поперечного сечения стержня; в – РЭМ-изображение поперечного сечения стержня

Металлографические исследования поперечного сечения стержней Ti–6Al–4V показали, что в процессе диффузионного насыщения углеродом на поверхности стержней Ti–6Al–4V формируется углеродосодержащее покрытие, толщина которого варьируется от 10 до 15 мкм (рис. 1б, в). Объемная доля фазы карбида титана TiC в композите, полученном при электронно-лучевом плавлении стержней, науглероженных при температуре 1300 °С в течение 4 ч, определенная методом рентгеновской дифракции, достигает 28 %. Необходимо отметить, что в процессе диффузионного насыщения углеродом имеет место интенсивный рост первичных β зерен внутри стержней от 2 мкм до 2 мм. Внутри первичных β-зерен наблюдается структура пакетного мартенсита, поперечные размеры реек α'-фазы достигают 20 мкм.

Согласно данным энергодисперсионного микроанализа, максимальная концентрация углерода (23 вес. %) наблюдается в поверхностном слое науглероженных стержней и постепенно снижается до нуля на глубине 10–15 мкм (табл. 1). Кроме того, в самом верхнем поверхностном слое покрытия детектируется кислород, содержание которого достигает 11 вес. %. Необходимо отметить, что большой разброс количества ванадия в прутке Ti–6Al–4V обусловлен его различным содержанием в рейках α'-фазы и прослойках остаточной β-фазы.

Табл. 1

Элементный состав науглероженного прутка Ti–6Al–4V. Измерения проводили в поперечном сечении стержня в точках, указанных на рис. 1в

Спектр Элемент	Точка 1, вес. %	Точка 2, вес. %	Точка 3, вес. %	Точка 4, вес. %	Точка 5, вес. %	Точка 6, вес. %
Al	–	–	–	5	5	7
V	–	–	–	15	10	4
Ti	66	88	91	80	85	89
C	23	12	9	–	–	–
O	11	–	–	–	–	–

3D-печать заготовок Ti–6Al–4V и Ti–6Al–4V/TiC проводили на установке для проволочного электронно-лучевого аддитивного производства (ИФПМ СО РАН, Томск, Россия). Для получения заготовок Ti–6Al–4V использовался четырёхроликковый металлический механизм подачи проволоки. В процессе 3D-печати заготовок Ti–6Al–4V/TiC квадратные стержни последовательно автоматически перемещались из загрузочной зоны питателя в область ванны расплава [12]. Проволока и стержни подавались под углом 35° к поверхности подложки со скоростью 2 м/мин. Параметры электронно-лучевой проволочной аддитивной технологии, используемые для изготовления заготовок Ti–6Al–4V и Ti–6Al–4V/TiC, описаны в работе [13].

Образцы для исследований представляли собой пластины с размерами 20×20×2 мм, вырезанные параллельно направлению роста заготовок Ti–6Al–4V и Ti–6Al–4V/TiC из их центральной части с помощью электроэрозионного станка. Микроструктуру 3D-напечатанных образцов Ti–6Al–4V и Ti–6Al–4V/TiC изучали с помощью оптического микроскопа Zeiss Axiovert 40 MAT, просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM-2100 и сканирующего электронного микроскопа Argeo 2S, оборудованных приставками Oxford Instruments INCAx-act для микрорентгеноспектрального анализа и Oxford Instruments Nordlys для исследований микроструктуры методом дифракции обратно рассеянных электронов (Electron Backscatter Diffraction, EBSD). При получении EBSD карт шаг сканирования составлял 0,2 мкм, за зерно принимали область, состоящую из не менее 5 точек. Для проведения металлографических исследований образцы предварительно подвергали механической шлифовке и полировке и последующему травлению в реактиве Кролла.

Рентгеноструктурный анализ титановой проволоки и стержней до и после диффузионного насыщения углеродом, а также 3D-напечатанных образцов Ti–6Al–4V и металломатричных композитов Ti–6Al–4V/TiC проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 с фокусировкой по Брэггу – Брентано. Дифрактограммы получали с использованием CuKα-излучения (длина волны 1,540598 Å).

Микротвердость по Виккерсу 3D-напечатанных металломатричных композитов измеряли с использованием твердомера PMT-3 при нагрузке на алмазную пирамидку 50 г.

Одноосное статическое растяжение образцов Ti–6Al–4V/TiC выполняли при комнатной температуре на испытательной машине INSTRON 5582 при скорости перемещения захватов 0,3 мм/мин. Образцы для одноосного растяжения имели форму двусторонней лопатки с размерами рабочей части 20×3×2 мм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характерной особенностью микроструктуры образцов титанового сплава Ti–6Al–4V, полученных проволочной электронно-лучевой аддитивной технологией, является

наличие столбчатых первичных β -зерен, эпитаксиально растущих в направлении построения (рис. 2а). Последнее связано с тем, что в процессе 3D-печати большая часть тепла передается нижележащим слоям под ванной расплава. Вследствие высокой степени тепловложения, обусловленной необходимостью плавления проволоки диаметром 1,6 мм, а также слабой эффективностью отвода тепла от ванны расплава, связанной с низкой теплопроводностью титана, поперечные размеры первичных β -зерен в исследованных 3D-напечатанных образцах Ti–6Al–4V достигают 1,5 мм. Внутри первичных β -зерен формируются разориентированные рейки мартенситной α' фазы, которая, по сути, является пересыщенным твердым раствором ванадия в ГПУ титане. Рейки α/α' -фазы разделены прослойками остаточной β -фазы, объемная доля которой не превышает 7 %. Согласно ПЭМ исследованиям, средний поперечный размер реек α/α' -фазы и прослоек остаточной β -фазы составляет 500 и 50 нм соответственно.

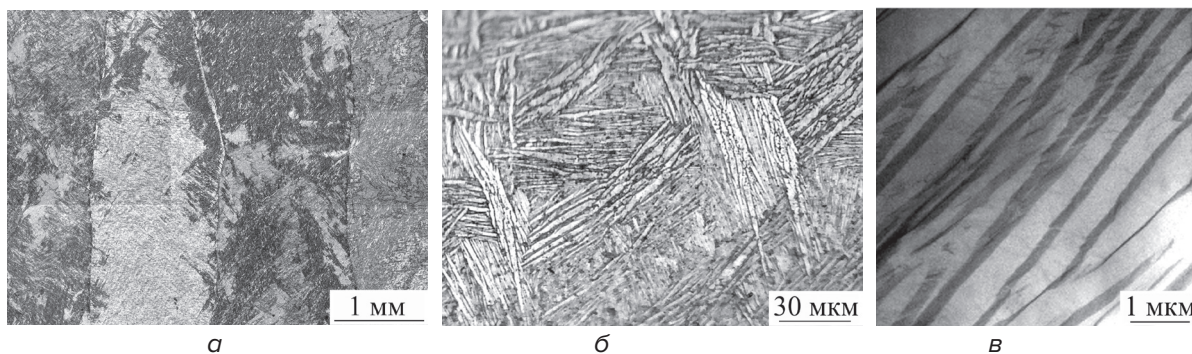


Рис. 2. Изображения микроструктуры 3D-напечатанного титанового сплава Ti–6Al–4V: а – оптическое изображение зеренной структуры; б – оптическое изображение мартенситной структуры; в – ПЭМ-изображение микроструктуры

Как видно из рис. 3, микроструктура 3D-напечатанного композита Ti–6Al–4V/TiC состоит из равноосных первичных β зерен, размеры которых варьируются в пределах от 30 до 50 мкм. В β -зернах наблюдаются пластины α/α' -фазы (рис. 3б, в). Внутри первичных β -зерен и по их границам выделяются частицы TiC фазы, объемная доля которой варьируется в пределах от 3 до 10 % (рис. 3в). В зависимости от параметров диффузионного насыщения стержней Ti–6Al–4V включения карбида титана в титановой матрице 3D-напечатанного композита имеют как равноосную, так и дендритную структуру.

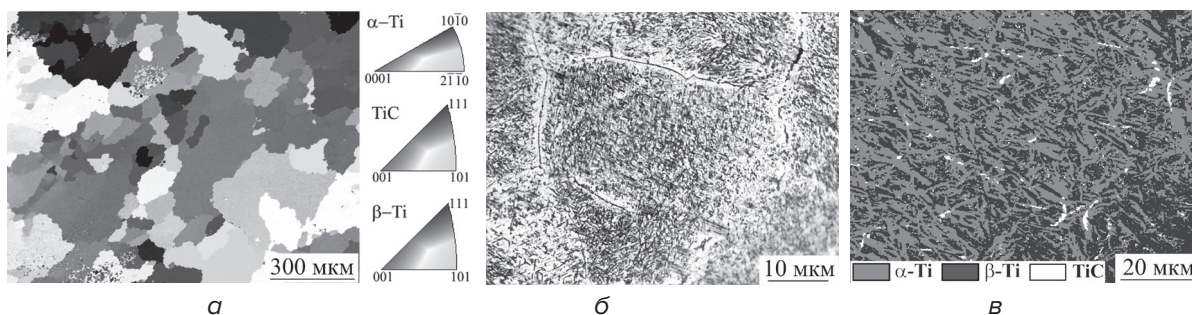


Рис. 3. Микроструктура 3D-напечатанного металломатричного композита Ti–6Al–4V/TiC, полученного путем плавления стержней, науглероженных при 1300 °C в течение 4 ч: а – ориентационная EBSD карта микроструктуры; б – оптическое изображение зеренной структуры; в – карта распределения фаз

Более высокие прочностные свойства композита Ti–6Al–4V/TiC связаны с тем, что частицы TiC не только подавляют дислокационное скольжение, обеспечивая эффект

дисперсионного упрочнения, но и являются центрами зародышеобразования первичных β зерен титана, способствуя измельчению зеренной структуры. Микротвердость 3D-напечатанного композита Ti–6Al–4V/TiC варьируется в пределах от 7 до 10 ГПа, а микротвердость образца Ti–6Al–4V, полученного при аналогичных параметрах 3D-печати, составляет 4,1 ГПа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы закономерности формирования микроструктуры и фазового состава образцов титанового сплава Ti–6Al–4V и металломатричного композита Ti–6Al–4V/TiC, полученных методом проволоочной электронно-лучевой аддитивной технологии. Показано, что микроструктура 3D-напечатанного образца Ti–6Al–4V состоит из столбчатых первичных β -зерен со средним поперечным размером $\sim 1,5$ мм, внутри которых выявляются рейки мартенситной α/α' -фазы, разделенные прослойками остаточной β -фазы. Микроструктура 3D-напечатанного композита Ti–6Al–4V/TiC, полученного путем электронно-лучевого плавления стержней Ti–6Al–4V, подвергнутых предварительному диффузионному насыщению углеродом, состоит из мелких (менее 50 мкм) равноосных первичных β -зерен, также имеющих пластинчатую морфологию и содержащих частицы TiC.

Варьирование температуры и длительности диффузионного насыщения стержней Ti–6Al–4V позволяет получать 3D-напечатанные композиты Ti–6Al–4V/TiC с различным содержанием, формой и плотностью распределения карбидных частиц в титановой матрице. Микротвердость 3D-напечатанного композита Ti–6Al–4V/TiC, полученного при электронно-лучевом плавлении стержней, науглероженных при температуре 1300 °С в течение 4 ч, составляет 10 ГПа, то есть в 2,5 раза превышает микротвердость 3D-напечатанного образца Ti–6Al–4V.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №24-19-00604).

ЛИТЕРАТУРА

1. Williams, J. C. Opportunities and issues in the application of titanium alloys for aerospace components / J. C. Williams, R. R. Boyer // *Metals*. – 2020. – Vol. 10. – Iss. 6. – P. 705.
2. Ultrahigh strength – ductility in Ti–6Al–4V composites with high-activity graphene-induced in-situ TiC and coherent nanophases / Ch. Liu [et al.] // *Carbon*. – 2025. – Vol. 231. – P. 119760.
3. Titanium metal matrix composites: An overview / M. D. Hayat [et al.] // *Composites - Part A: Applied Science and Manufacturing* – 2019. – Vol. 121. – Pp. 418–438.
4. Структурно-фазовое состояние и механические свойства титаноматричного композита на основе сплава Ti64 и керамики TiB₂, полученного при лазерной наплавке / В. М. Фомин [и др.] // *Физическая мезомеханика*. – 2023. – Т. 26. – №. 5. – С. 17–32.
5. A review on reinforcements, fabrication methods, and mechanical and wear properties of titanium metal matrix composites / D. K. Ammisetti [et al.] // *J. Eng. Appl. Sci.* – 2024. – Vol. 71. – P. 60.
6. Microstructure and mechanical properties of functionally graded TiCp/Ti6Al4V composite fabricated by laser melting deposition / L. Li [et al.] // *Ceramics International*. – 2017. – Vol. 43. – Pp. 16638–16651.
7. Yang, Y. Microstructure and mechanical properties of TiC/Ti6Al4V nanocomposites fabricated by gas-liquid reaction laser powder bed fusion / Y. Yang, J. Zhang, W. Wei // *Materials Science and Engineering: A*. – 2023. – Vol. 829. – P. 144829.
8. Wire arc additive manufacturing of network microstructure (TiB+TiC)/Ti6Al4V composites using flux-cored wires / Z. Wang, X. Bai, M. Que, X. Zhou // *Ceramics International*. – 2023. – Vol. 49. – Iss. 3. – Pp. 4168–4176.
9. Microstructure evolution and tribological properties of (TiB+TiC)/Ti–6Al–4V composites fabricated via in situ laser-directed energy deposition of wire and powders in an underwater environment / Z. Hua [et al.] // *Composites Part B*. – 2023. – Vol. 263. – P. 110817.

10. Wear-resistant Ti/TiCp composite coatings via synchronous powder supplied wire arc additive manufacturing / X. Guo, M. Ma, S. Zhang, Z. Wei // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2025. – Vol. 34. – Pp. 761–775.
11. Microstructure and phase composition of 3D printed titanium metal matrix omposites based on Ti–Al–V–Fe system and reinforced with TiC particles / A. V. Panin [et al.] // *Russ. Phys. J.* – 2024. – Vol. 67. – Pp. 1400–1407.
12. Wire-Feed Electron Beam Additive Manufacturing: A Review / K. Osipovich [et al.] // *Metals*. – 2023. – Vol. 13. – P. 279.
13. Effects of Water Cooling on the Microstructure of Electron Beam Additive-Manufactured Ti–6Al–4V / A. Panin [et al.] // *Metals*. – 2021. – Vol. 11. – P. 1742.

REFERENCES

1. Williams J. C., Boyer R. R. Opportunities and issues in the application of titanium alloys for aerospace components. *Metals*, 2020, vol. 10, iss. 6, p. 705.
2. Liu Ch., Dong L., Sun G., Zhang W., Xu J., Li M., Fu Y., Zhang Y. Ultrahigh strength – ductility in Ti–6Al–4V composites with high-activity graphene-induced in-situ TiC and coherent nanophases. *Carbon*, 2025, vol. 231, p. 119760.
3. Hayat M. D., Singh H., He Z., Cao P. Titanium metal matrix composites: An overview. *Composites - Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, vol. 121, pp. 418–438.
4. Fomin V. M., Malikov A. G., Golyshev A. A., Bulina N. V., Gulov M. A., Vitoshkin I. E., Brusentseva T. A., Filippov A. A., Mishin A. V. Strukturno-fazovoe sostoyanie i mekhanicheskie svoystva titanomatrichnogo kompozita na osnove splava Ti64 i keramiki TiB₂, poluchennogo pri lazernoi naplavke [Structural-Phase State and Mechanical Properties of a Laser Cladding Titanium Matrix Composite Based on Ti64 Alloy and TiB₂ Ceramics]. *Fizicheskaya mezomekhanika* [Physical Mesomechanics], 2024, vol. 27, pp. 1–15. (in Russian)
5. Ammisetti D. K., Kruthiventi S. S. H., Vinjavarapu S., Babu N. N., Gandepudi J. R., Battula S. K. A review on reinforcements, fabrication methods, and mechanical and wear properties of titanium metal matrix composites. *J. Eng. Appl. Sci.*, 2024, vol. 71, p. 60.
6. Li L., Wang J., Lin P., Liu H. Microstructure and mechanical properties of functionally graded TiCp/Ti6Al4V composite fabricated by laser melting deposition. *Ceramics International*, 2017, vol. 43, pp. 16638–16651.
7. Yang Y., Zhang J., Wei W. Microstructure and mechanical properties of TiC/Ti6Al4V nanocomposites fabricated by gas–liquid reaction laser powder bed fusion. *Materials Science and Engineering: A*, 2023, vol. 829, p. 144829.
8. Wang Z., Bai X., Que M., Zhou X. Wire arc additive manufacturing of network microstructure (TiB+TiC)/Ti6Al4V composites using flux-cored wires. *Ceramics International*, 2023, vol. 49, iss. 3, pp. 4168–4176.
9. Hua Z., Xiong L., Zhang M., Wang C., Mi G., Jiang P. Microstructure evolution and tribological properties of (TiB+TiC)/Ti–6Al–4V composites fabricated via in situ laser-directed energy deposition of wire and powders in an underwater environment. *Composites Part B*, 2023, vol. 263, p. 110817.
10. Guo X., Ma M., Zhang S., Wei Z. Wear-resistant Ti/TiCp composite coatings via synchronous powder supplied wire arc additive manufacturing. *Journal of Materials Research and Technology*, 2025, vol. 34, pp. 761–775.
11. Panin A. V., Kazachenok M. S., Lobova T. A., Pribytkov G. A., Panina A. A., Martynov S. A. Microstructure and phase composition of 3D printed titanium metal matrix omposites based on Ti–Al–V–Fe system and reinforced with TiC particles. *Russ. Phys. J.*, 2024, vol. 67, pp. 1400–1407.
12. Osipovich K., Kalashnikov K., Chumaevskii A., Gurianov D., Kalashnikova T., Vorontsov A., Zykova A., Utyaganova V., Panfilov A., Nikolaeva A., Dobrovolskii A., Rubtsov V., Kolubaev E. Wire-Feed Electron Beam Additive Manufacturing: A Review. *Metals*, 2023, vol. 13, p. 279.
13. Panin A., Martynov S., Kazachenok M., Kazantseva L., Bakulin A., Kulkova S., Perevalova O., Sklyarova E. Effects of Water Cooling on the Microstructure of Electron Beam Additive-Manufactured Ti–6Al–4V. *Metals*, 2021, vol. 11, p. 1742.

Статья поступила в редакцию 07.05.2025 г.

МЕТОДИКА ВЫЯВЛЕНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ ДЕФОРМИРОВАННОГО ЧУГУНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦВЕТНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ

А. И. Покровский

Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси,
г. Минск, Республика Беларусь

Предложена методика выявления микроструктуры деформированного чугуна с использованием цветного термического травления, которая может служить дополнением известных способов травления и способствует расширению палитры цветов на изображении микроструктуры чугуна за счет появления оттенков красного, синего, желтого, коричневого. Методика основана на тепловом травлении шлифа с градиентом температур по его сечению, при этом максимальная температура составляет 550–680 °С, а плоскость шлифа специально выполняется наклонной. Это позволяет значительно увеличить площадь контролируемой поверхности и в разных местах шлифа сформировать оксидную пленку различной толщины. При этом фазы окрашиваются в разные цвета, что способствует расширению информативности метода.

Ключевые слова: деформированный чугун, высокопрочный чугун, микроструктура, шлиф, цветное травление, тепловое травление, перлит, феррит, включения графита

METHODOLOGY FOR REVEALING THE MICROSTRUCTURE OF DEFORMED CAST IRON USING COLOR THERMAL ETCHING

A. I. Pokrovsky

Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Republic of Belarus

A technique of revealing the microstructure of deformed cast iron using color thermal etching is proposed, which can serve as a supplement to the known methods of etching and helps to expand the palette of colors in the image of the cast iron microstructure (red, blue, yellow, brown). The technique is based on thermal etching of the metallographic section with a temperature gradient along its profile with the maximum temperature of 550–680 °C, and the plane of the section is specially made inclined at a certain angle. This allows one to significantly increase the area of the controlled surface and to form oxide film of different thicknesses in different places of the metallographic section. In this case, the phases are stained in different colors, which permits expanding the informativeness of this method.

Keywords: deformed cast iron, ductile cast iron, microstructure, color etching, thermal etching, pearlite, ferrite, graphite inclusions

e-mail: art@phti.by

ВВЕДЕНИЕ

Цветное и термическое травление являются достаточно информативными методами исследования микроструктуры, позволяющими выявить отдельные фазы. При этом поверхность шлифа окисляется и на ней формируется оксидная пленка, толщина которой различна для каждой фазы. При падении света он отражается как от основной поверхности, как и от оксидной пленки. Создается эффект интерференции, который позволяет при наблюдении в оптическом микроскопе увидеть на поверхности металла разные цвета оксидной пленки. Совершенствование методик цветного травления развивалось от подбора составов специальных травителей [1–4], до использования современных методов дифференциально-интерференционного контраста [5, 6].

В последние десятилетия разработано множество материалов с необычной структурой. Одним из них является деформированный чугуны, получаемый методом горячего выдавливания. Его особенностью является отличающаяся от литого состояния микроструктура металлической матрицы и графитных включений, а также наличие характерной текстуры. Особенно велико изменение формы графитных включений при степени деформации 80 % в направлении, параллельном вытяжке. В металлической матрице в результате рекристаллизации, происходящей после деформации, возникает большое число мелких зерен, диаметр которых составляет 5–8 мкм, что меньше исходных в 3 раза. Пластины перлита искривляются, межпластиночное расстояние уменьшается с 0,7–0,9 до 0,2–0,3 мкм, дисперсность перлита достигает значений Пд0,3 [7, 8].

Поэтому представляет интерес опробовать на таком необычном материале, как деформированный чугуны цветное травление и при этом усовершенствовать методику в части получения более широкого спектра цветов.

Наиболее широко известен способ контроля металлографической структуры сплавов на основе железа, включающий травление поверхности шлифа в ~ 10 % водном растворе хлорида железа (FeCl_3) и последующий анализ картины травления методами оптической микроскопии [9, с. 75].

В результате травления поверхность зерен окрашивается в цвета от светло- до темно-коричневого. На основании визуального анализа полученной картины травления под микроскопом при увеличениях до $\times 1500$ судят о структуре и ориентации зерен сплава. Однако цветовая гамма изображения, получаемого при рассматриваемом методе, достаточно узкая (оттенки от светло- до темно-коричневого). Различие в насыщенности окраски той или иной фазы в составе сплава относительно невелико, что в ряде случаев не позволяет получить адекватную оценку исследуемого материала. Кроме того, полученная цветовая пленка не устойчива на воздухе, так как поверхность исследуемого шлифа в процессе промывки и последующей сушки окисляется на воздухе, причем крайне неравномерно, что приводит к возникновению побочных цветовых пятен, значительно затрудняющих последующий анализ картины травления.

Более эффективным является способ контроля металлографической структуры сплавов [9, с. 18–19], включающий термическое травление шлифа путем его нагревания на воздухе до температуры 220–330 °С в течение 15–60 мин до образования на его поверхности оксидной пленки толщиной 150–300 нм и последующий визуальный анализ полученной картины травления при различных увеличениях. В основе способа лежит процесс окисления поверхности шлифа с образованием на его поверхности оксидной

пленки, толщина и, соответственно, цвет которой зависит от того, на поверхности какой фазы она расположена. В результате различной скорости окисления области шлифа с различными фазами оказываются окрашенными в разные цвета, что позволяет судить о наличии тех или иных фаз в составе исследуемого сплава.

Данный способ позволяет расширить получаемую цветовую гамму картины травления. Окраска той или иной фазы исследуемого сплава в данном случае определяется толщиной оксидной пленки, и теоретически может меняться во всей гамме цветов, различимых человеческим глазом. Однако на практике получаемая гамма цветов обусловлена фактическими условиями окисления, т. е. выдержкой, выбранной из интервала 15–60 мин, и температурой, выбранной из интервала 220–330 °С. Так, например, при 232 °С перлит и цементит окрашиваются в бледно-желтый цвет, а феррит и фосфид железа остаются неокрашенными (белыми), а при 326 °С фосфид железа и цементит окрашиваются в оттенки желтого цвета, а перлит и феррит – в оттенки красного. В этом случае однозначно выделить контролируемую фазу на основании ее окраски сложно. Другим недостатком данного способа является относительно высокая длительность процесса окисления, приводящая к увеличению трудоемкости. Кроме того, использование длительного процесса окисления способствует сужению получаемой цветовой гаммы за счет нивелирования скоростей окисления различных фаз и обеднению цветовой гаммы.

Из вышесказанного вытекает цель работы – разработать методику более информативного выявления структуры деформированного чугуна в цвете, расширить цветовую гамму картины травления и снизить трудоемкость такого анализа.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследование микроструктуры чугуна проводилось методом оптической микроскопии на микроскопе «Микро-200 vert» (Планар, Беларусь), связанном системой видеонаблюдения с персональным компьютером при увеличениях от $\times 100$ до $\times 1000$. Для выявления структуры использовали классическое химическое травление ниталем и описанную в данной статье методику теплового травления косо́го шлифа.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Микроструктура деформированного высокопрочного чугуна, травленая классическим травителем ниталем (3%-ный раствор азотной кислоты в этиловом спирте) приведена на рис. 1.

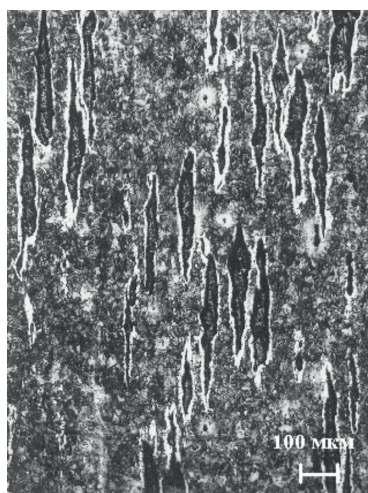


Рис. 1. Микроструктура деформированного высокопрочного чугуна Температура деформации 950 °С, степень обжатия 80 %, продольное сечение, $\times 100$, травлено ниталем

Из рис. 1 видно, что микроструктура, чугуна, травленного ниталем представляет собой перлитно-ферритную металлическую матрицу с вытянутыми графитными включениями. На изображении имеются оттенки только черного и белого цвета; перлитная матрица чугуна представлена оттенками черного и серого, феррит выглядит светлым и белым.

Предлагаемая методика позволяет получить более широкий спектр цветов. Методика основана на тепловом травлении шлифа и использовании высоких термических градиентов при нагреве (максимальная температура нагреваемой поверхности составляет 550–680 °С, а с противоположной стороны расположено охлаждаемое основание). Схема нагрева образца и расположение шлифа представлена на рис. 2. Особенностью является то, что поверхность шлифа специально выполняется наклонной. Это позволяет значительно увеличить площадь контролируемой поверхности, а также в разных местах косого шлифа (рис. 2), в тонком и в более толстом сечении сформировать оксидную пленку различной толщины. При этом происходит окрашивание фаз и структурных составляющих в разные цвета, что способствует получению более информативного изображения микроструктуры.

Процесс осуществляется путем нагревания образца в индукторе с частотой от 0,4 до 2,5 кГц или галогеновыми лампами большой суммарной мощности (не менее 10 кВт) до образования на поверхности косого шлифа оксидной пленки в условиях высоких температурных градиентов (сверху нагрев, снизу – охлаждаемое основание) с последующим визуальным анализом полученной цветовой картины травления.

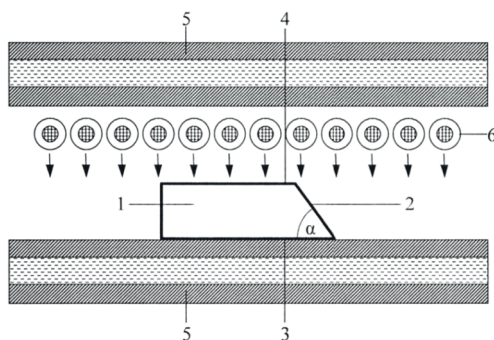


Рис. 2. Схема устройства для металлографического контроля структуры деформированного чугуна:

- 1 – образец; 2 – наклонная поверхность шлифа; 3 – охлаждаемая поверхность шлифа;
- 4 – нагреваемая поверхность шлифа; 5 – охлаждаемое основание;
- 6 – нагревательные элементы

Получаемая цветовая гамма зависит от градиента температуры окисления. Экспериментально установлено, что при индукционном нагреве оптимальные градиенты достигаются при частоте, обеспечивающей глубину проникновения тока на глубину Δ , составляющую от 5 до 15 % размера шлифа в направлении проникновения. При этом непосредственному нагреву вихревыми токами (в индукторе) или галогеновыми лампами подвергается только верхняя поверхность шлифа на глубину, зависящую от толщины скин-слоя δ . Из литературы известно [10], что толщина скин-слоя (δ) в общем случае для плоской объемной заготовки определяется соотношением (1):

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\omega \sigma \mu}}, \quad (1)$$

где ω – частота поля индуктора, Гц; σ – проводимость обрабатываемого материала, Ом⁻¹; μ – магнитная проницаемость обрабатываемого материала, $\mu = B / H$; где B – магнитная индукция, Тл, H – напряжённость магнитного поля, А/м.

На практике более широко используется параметр «глубина проникновения тока» Δ , который связан с толщиной скин-слоя δ эмпирическим коэффициентом.

По окончании нагрева верхней поверхности шлифа до требуемой температуры ее распределение по площади косо шлифа носит следующий характер. Краевая область, расположенная вблизи верхней поверхности, характеризуется самой высокой температурой нагрева, что связано с прямым воздействием вихревых токов или инфракрасного (ИК) излучения галогеновых ламп. Ее ширина относительно невелика и определяется значением Δ . Внутренняя область, непосредственно примыкающая к краевой, при использовании индукционного нагрева его непосредственному воздействию не подвергается. Нагрев этой области осуществляется исключительно за счет теплопроводности материала от верхней поверхности, в связи с чем она характеризуется температурой, плавно уменьшающейся к центру. При использовании инфракрасного нагрева внутренняя область также нагревается намного слабее из-за увеличения расстояния до непосредственного источника излучения. Краевая область, расположенная вблизи нижней поверхности шлифа, имеет самую низкую температуру, так как непосредственно контактирует с охлаждаемым основанием.

Распределение температуры по поверхности шлифа предопределяет и соответствующее распределение толщины образующейся оксидной пленки. Максимальная толщина пленки наблюдается на краю шлифа вблизи верхней поверхности, а при удалении от этого края она плавно уменьшается и достигает минимального значения на противоположной стороне шлифа, т. е. вблизи охлаждаемого основания. Полученное распределение толщины оксидной пленки позволяет значительно расширить цветовую гамму картины травления. Использование индукционного нагрева позволяет сократить время окисления с 15–60 до 1–2 минут. Время нагрева шлифа галогеновыми лампами при выполнении упомянутых выше условий также укладывается в этот интервал.

Оптимальная температура нагрева верхней поверхности шлифа, равная 550–680 °С, выбрана из следующих соображений. При этой температуре в течение всего времени окисления в материале шлифа не происходят какие-либо фазовые превращения, которые могли бы изменить фазовый состав и структуру образца. Как известно, минимальная температура начала фазовых переходов в железе составляет 727 °С, что примерно на 50 °С выше используемого интервала. Такая разница (~ 50 °С) является гарантом исключения ошибки из-за случайного перегрева. При более низкой температуре, например, 450 °С, возникают проблемы ее контроля, т. к. свечение материала шлифа отсутствует, а толщина сформированной за время травления оксидной пленки оказывается слишком малой для получения необходимой цветовой гаммы, обеспечивающей безошибочное определение исследуемых фаз. При более высокой температуре, например, 750 °С, в материале образца начинают протекать фазовые превращения, что приводит к возникновению ошибки при контроле. Кроме того, толщина образующейся оксидной пленки при этом выравнивается по площади шлифа, что приводит к сужению получаемой цветовой гаммы.

Предпочтительным методом контроля температуры является использование пирометров или оценка по цветам каления. На практике оказалось, что вполне достоверно можно осуществлять контроль визуально по свечению материала шлифа при нагреве. Для сплавов на основе железа для этого существуют специальные таблицы [11]. В выбранном интервале температур цвет свечения меняется от темно-коричневого до темно-красного. Критерием окончания нагрева при этом является образование светящейся области темно-красного цвета на верхней поверхности шлифа. Ширина этой области для индукционного нагрева определяется значением Δ и зависит от частоты индуктора, а для инфракрасного нагрева – суммарной мощностью галогеновых ламп, которая не может быть ниже 10 кВт при расстоянии до шлифа не более 3 см.

Экспериментально подобранная оптимальная частота индукционного нагрева составила от 0,4 до 2,5 кГц. Обнаружено, что при более низкой частоте формируется узкий спектр цветов, а при более высокой частоте оксидная пленка в центре шлифа и вблизи нижней поверхности не образуется.

На рис. 3–5 приведены изображения поверхности косого шлифа высокопрочного чугуна марки ВЧ50, подвергнутого горячей пластической деформации с последующим охлаждением на воздухе (степень обжатия 80 %, получаемый пруток диаметром 12,5 мм, продольное сечение) после травления по предлагаемой методике в различных зонах: рис. 3 – вблизи нижней поверхности, рис. 4 – в центре, рис. 5 – вблизи верхней поверхности.

Рассмотрим, как изменяется цветовая палитра на наклонном шлифе (рис. 2) по мере продвижения от менее нагретого основания шлифа к его наиболее нагретой верхней части. Заметно, что вблизи нижней поверхности шлифа (рис. 3) преобладают оттенки желтого-оранжевого и темно-коричневого цветов. Проводя аналогию со шлифом, травленным ниталем (рис. 1) идентифицируем фазу желто-оранжевого цвета как перлит, а темно-коричневого как феррит.

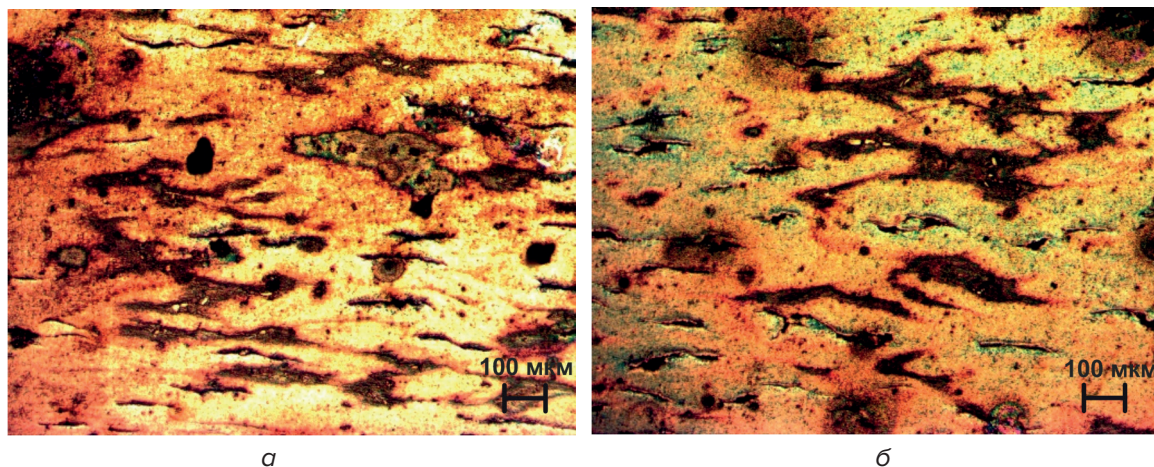


Рис. 3. Варианты изображений наименее нагретой нижней зоны косого шлифа высокопрочного чугуна марки ВЧ50, подвергнутого горячей пластической деформации (образец диаметром 12,5 мм, продольное сечение) $\times 100$, термическое травление

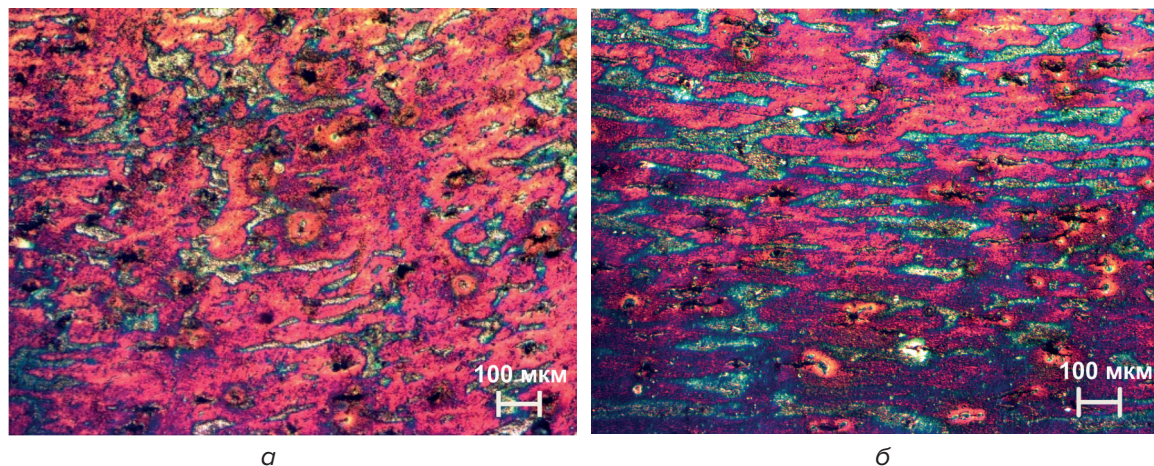


Рис. 4. Варианты изображений центральной зоны косого шлифа высокопрочного чугуна марки ВЧ50, подвергнутого горячей пластической деформации со степенью обжатия 80 % (образец диаметром 12,5 мм, продольное сечение), $\times 100$, термическое травление

Анализ цветовой гаммы областей в центре шлифа (рис. 4) показывает, что в ней преобладают оттенки розово-красного и сине-зеленого цвета. По аналогии с рис. 1 можно предположить, что перлит окрашен в розово-красный цвет, а феррит – в сине-зеленый.

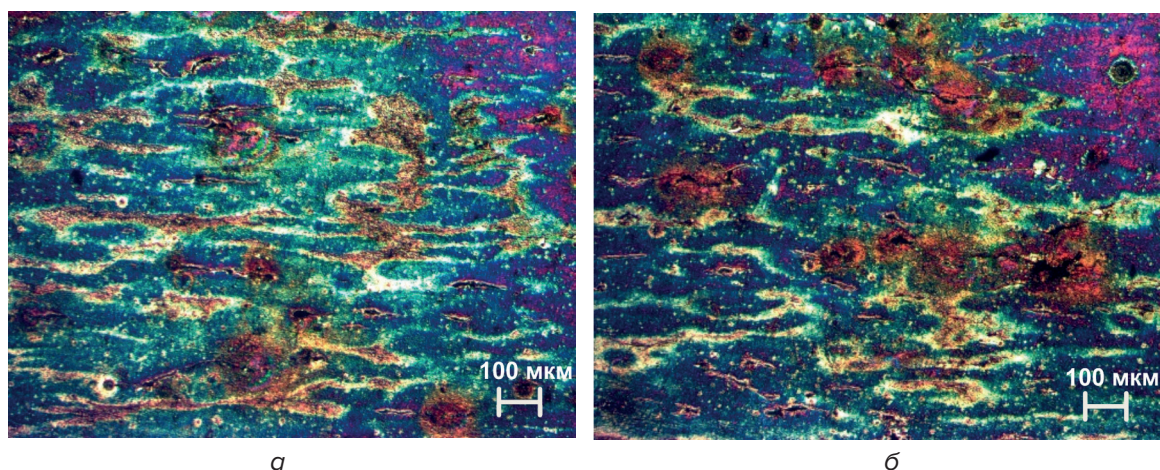


Рис. 5. Варианты изображений верхнего края поверхности косого шлифа высокопрочного чугуна марки ВЧ50, подвергнутого горячей пластической деформации (образец диаметром 12,5 мм, продольное сечение), $\times 100$, термическое травление

Из рис. 5 видно, что вблизи подвергнутой наибольшему нагреву верхней поверхности косого шлифа палитра пересыщена цветами, преобладают зеленовато-синие, синие, зеленые, коричневые оттенки окраски. Можно предположить, что перлит окрашен в зеленовато-синий цвет, а феррит в беловатые и светло-коричневые тона.

Таким образом, анализируя косой шлиф, нагретый с градиентом температуры можно проследить динамику изменения окраски какой-либо фазы. Например, перлит по мере увеличения температуры нагрева (продвижения от зоны нижнего края шлифа к верхнему) может окрашиваться желто-оранжевым, затем розово-красным и впоследствии зеленовато-синим цветом. Наиболее информативные изображения микроструктур получены из двух областей: вблизи нижнего края и в центре образца.

Сравнивая с микроструктурой шлифа, травленного классическим ниталем, можно отметить, что предложенный способ достаточно достоверно характеризует перлитную и ферритную составляющую. К его недостаткам можно отнести слабую степень выявления границ графитных включений.

Предлагаемый способ термического травления защищен патентами Республики Беларусь [12, 13].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложена методика выявления микроструктуры деформированного чугуна с использованием цветного термического травления, которая может служить дополнением известных способов травления и способствует получению более информативного изображения микроструктуры.

2. Особенностью методики является то, что применяются повышенные температуры теплового травления (550–680 °С) с высоким градиентом распределения температур по сечению образца за счет использования охлаждаемого основания, а нагрев осуществляется индукционным методом с частотой от 0,4 до 2,5 кГц или инфракрасным, галогеновыми лампами суммарной мощностью не ниже 10 кВт, при этом поверхность шлифа для последующего металлографического анализа специально выполняется на-

клонной. Повышенные температуры позволяют значительно расширить цветовую гамму картины травления, получить оттенки желтого, оранжевого, коричневого, синего, зеленого и фиолетового цветов. Использование наклонного шлифа позволяет увеличить площадь исследуемой области, а индукционный нагрев или нагрев галогеновыми лампами – сократить время окисления с 15–60 мин до значений порядка 1 мин.

3. В разных зонах наклонного шлифа (в тонком и в более толстом сечении) формируется оксидная пленка различной толщины. Таким образом, анализируя различные зоны косого шлифа, нагретого с градиентом температуры, можно проследить динамику изменения окраски какой-либо фазы. Например, перлит по мере увеличения температуры нагрева (продвижения от зоны нижнего края наклонного шлифа к верхнему) может окрашиваться желто-оранжевым, затем розово-красным и зеленовато-синим цветами.

Работа выполнена в ФТИ НАН Беларуси (г. Минск) в рамках Государственной программы научных исследований «Материаловедение, новые материалы и технологии» подпрограммы «Электромагнитные, пучково-плазменные и литейно-деформационные технологии обработки и создания материалов» на 2021–2025 гг., задание 3.3.3.

ЛИТЕРАТУРА

1. Киселева, С. А. Цветная металлография / С. А. Киселева, Г. А. Файвилевич. – М. : Metallurgiya, 1960. – 109 с.
2. Ямпольский, А. М. Травление металлов / А. М. Ямпольский. – М. : Metallurgiya, 1980. – 168 с.
3. Коваленко, В. С. Металлографические реактивы : справ. / В. С. Коваленко. – М. : Metallurgiya, 1981.
4. Баранова, Л. В. Металлографическое травление металлов и сплавов : справ. / Л. В. Баранова, Э. Л. Демина. – М. : Metallurgiya, 1986. – 256 с.
5. Анисович, А. Г. Визуализация поверхности методом дифференциально-интерференционного контраста / А. Г. Анисович, И. Н. Румянцева // Литье и металлургия. – 2013. – № 3 (спецвыпуск). – С. 156–162.
6. Анисович, А. Г. Практика металлографического исследования материалов : моногр. / А. Г. Анисович, И. Н. Румянцева. – Минск : Белорусская наука, 2013. – 251с.
7. Покровский, А. И. Особенности структурообразования графитных включений в высокопрочном чугуна при литье и горячей пластической деформации / А. И. Покровский // Черные металлы. – 2023. – № 4. – С. 8–15.
8. Чаус, А. С. Влияние горячей пластической деформации на изменения микроструктуры чугуна с шаровидным графитом / А. С. Чаус, Я. Сойка, А. И. Покровский // Физика металлов и материаловедение. – 2013. – Т. 114, № 1. – С. 94–104.
9. Беккерт, М. Справочник по металлографическому травлению : пер. с нем. / М. Беккерт, Х. Клемм. – М. : Metallurgiya, 1979. – 336 с.
10. Фальковский, Л. А. Скин-эффект. Физический энциклопедический словарь : в 5-и томах / Л. А. Фальковский. – М. : Советская энциклопедия, 1965. – Т. 4. – С. 547–548.
11. Цвета каления. Политехнический словарь / Редкол.: А. Ю. Ишлинский (гл. ред.) и др. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Большая российская энциклопедия, 1998. – 656 с.
12. Способ изготовления образца для металлографического контроля структуры сплава на основе железа : пат. (изобретение) ВУ 23931; МПК (2006.01) C21D 5/00, C21D 8/00; № а 20210138 / А. И. Покровский. – Оpubл. 28.02.2023.
13. Способ металлографического контроля структуры сплавов на основе железа : пат. (изобретение) ВУ 23932; МПК (2006.01) C21D 5/00, C21D 8/00; № а 20210139 / А. И. Покровский. – Оpubл. 28.02.2023.

REFERENCES

1. Kiseleva S. A., Faivilevich G. A. *Tsvetnaya metallografiya* [Color metallography]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1960, 109 p. (in Russian).
2. Ympol'skij A. M. *Travlenie metallov* [Etching of metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1980, 168 p. (in Russian).

3. Kovalenko V. S. *Metallograficheskie reaktivy* [Metallographic reagents]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1981. (in Russian).
4. Baranova L. V., Demina E. L. *Metallograficheskoe travlenie metallov i splavov* [Metallographic etching of metals and alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986, 256 p. (in Russian).
5. Anisovich A. G., Rumyantseva I. N. Vizualizatsiya poverkhnosti metodom differentsial'no-interferentsionnogo kontrasta [Surface visualization by differential interference contrast method]. *Lit'e i metallurgiya* [Foundry production and metallurgy], 2013, № 3, pp. 156–162. (in Russian).
6. Anisovich A. G., Rumyantseva I. N. *Praktika metallograficheskogo issledovaniya materialov: monografiya* [The monograph is devoted to the practice of metallographic examination of materials]. Minsk, Belorusskaya nauka Publ., 2013, 251 p. (in Russian).
7. Pokrovskii, A. I. Osobennosti strukturoobrazovaniya grafitnykh vklyuchenii v vysokoprochnom chugune pri lit'e i goryachei plasticheskoi deformatsii [Features of the structure formation of graphite inclusions in high-strength cast iron during casting and hot plastic deformation]. *Chernye metally* [Black Metals], 2023, № 4, pp. 8–15. (in Russian).
8. Chaus A. S., Sojka YA., Pokrovckij A. I. Vliyanie goryachei plasticheskoi deformatsii na izmeneniya mikrostruktury chuguna s sharovidnym grafitom [The effect of hot plastic deformation on changes in the microstructure of cast iron with spherical graphite]. *Fizika metallov i metallovedenie* [Physics of Metals and Metallurgy], 2013, vol. 114, № 1, pp. 94–104. (in Russian).
9. Bekkert M., Klemm H. *Spravochnik po metallograficheskomu travleniyu* [Handbook of metallographic etching]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1979, 336 p. (in Russian).
10. Fal'kovskii L. A. *Skin-effekt. Fizicheskii enciklopedicheskii slovar* [The skin effect. Physical encyclopedic dictionary]. Moscow, Sovetskaya entsiklopediya Publ., 1965, vol. 4., pp. 547–548. (in Russian).
11. *Tsveta kaleniya . Politekhnikeskij slovar* [Colors of incandescence. Polytechnical dictionary]. Moscow, Bol'shaya Rossiyskaya Entsiklopediya Publ., 1998, 656 p. (in Russian).
12. Pokrovskij A. I. *Sposob izgotovleniya obraztsa dlya metallograficheskogo kontrolya struktury splava na osnove zheleza* [Method of preparing a sample for metallographic testing of the structure of an iron-based alloy]. Patent (izobretenie) BY 23931, MPK (2006.01) C21D 5/00, S21D 8/00, № a 20210138, 2023. (in Russian).
13. Pokrovskij A. I. *Sposob metallograficheskogo kontrolya struktury splavov na osnove zheleza* [Method of metallographic control of the structure of iron-based alloys]. Patent (izobretenie) BY 23932, MPK (2006.01) C21D 5/00, S21D 8/00, № a 20210139, 2023. (in Russian).

Статья поступила в редакцию 27.03.2025 г.

РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНЫХ ЛИТИЕВЫХ СМАЗОК С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ

¹Н. Ф. Соловей, ²С. В. Короткевич, ¹А. С. Шантыко

¹Научно-технический центр комбайностроения ОАО «Гомсельмаш»,
г. Гомель, Республика Беларусь

²Гомельское республиканское унитарное предприятие электроэнергетики «Гомельэнерго»,
г. Гомель, Республика Беларусь

Разработаны комплексные литиевые смазки с добавкой антиокислительных и противозадирных присадок. Проведены сертифицированные лабораторные исследования противозадирных свойств разработанных смазочных материалов, а также стендовые и эксплуатационные испытания в подшипники качения. Установлена корреляция между лабораторными, стендовыми и эксплуатационными испытаниями. Показан механизм действия разработанной смазочной композиции и роль хемосорбированного слоя в механизме смазывания. Определены показатели энергоэффективности использования разработанной смазки.

Ключевые слова: пластичные смазочные материалы, политрифторхлорэтилен, лабораторные, стендовые и эксплуатационные испытания, граничный смазочный слой, контактное сопротивление, энергосбережение и надёжность эксплуатации опор качения энергетического оборудования

DEVELOPMENT OF COMPLEX LITHIUM GREASES WITH FUNCTIONAL ADDITIVES

¹N. F. Solovej, ²S. V. Korotkevich, ¹A. S. Shantyko

¹Scientific and Technical Centre of Combine Harvesters Manufacturing OJSC "Gomselmash",
Gomel, Republic of Belarus

²Gomel Republican Unitary Enterprise of Electric Power Industry "Gomelenergo",
Gomel, Republic of Belarus

Complex lithium greases with antioxidant and extreme pressure additives have been developed. Certified laboratory studies of extreme pressure properties of the developed lubricants, as well as bench and operational tests in rolling bearings have been conducted. A correlation has been established between laboratory, bench and operational tests. The mechanism of action of the developed lubricating composition and the role of the chemisorbed layer in the lubrication mechanism have been shown. The energy efficiency indicators of the developed lubricant have been determined.

Key words: plastic lubricants, polytrifluorochloroethylene, laboratory, bench and operational tests, boundary lubricant layer, contact resistance, energy saving and operational reliability of rolling bearings of power equipment

e-mail: mikalai.salavei@gomselmash.by

ВВЕДЕНИЕ

Одной из причин нарушения работы опор качения энергетического оборудования, кормо- и зерноуборочной техники, транспорта является отсутствие должного входного контроля, как самих подшипников, так и триботехнических свойств используемых смазочных материалов (СМ) [1]. Использование некачественных и несовместимых смазочных сред приводит к повышенному износу узлов трения и их преждевременному разрушению. Повышение надёжности и энергосбережения при эксплуатации опор качения и скольжения узлов энергетического оборудования, кормо- и зерноуборочной техники предъявляет жёсткие требования к качеству эксплуатационных свойств СМ и масел.

Принято считать, что уровень противозадирных свойств СМ наиболее полно соответствовал требованиям ГОСТ 21150-87 в продукции, выпускаемой до распада СССР.

Противозадирные свойства пластичных СМ выпускаемых в настоящее время в РБ и применяемых в опорах качения энергетического оборудования существенно ниже в сравнении с аналогичными материалами, производимыми до 1990 г. [2]. В РФ также отмечается снижение качества выпускаемой продукции [3].

СМ или масло рассчитаны на использование в узлах машин и механизмов в определённых нагрузочно-скоростных режимах эксплуатации в соответствии с классификацией по SAE и API [4, 5]. Выбор схемы трения и нагрузочно-скоростных режимов испытаний осуществляется по принципу наибольшей адекватности натурному узлу трения. Лабораторные методы предусматривают оценку свойств смазочных материалов на машинах трения разной конструкции: смазывающие – четырехшариковая (ГОСТ 9490), противоизносные (ASTM D2266-67), противозадирные (ASTM D2596-69, ASTM D2783-71), а также при осциллирующем движении образцов, осуществляемым электромагнитом (вибротрибометр SRV), DIN 51350, FTMS 791A (Method 6503-1), Тимкена – по IP 240, по спецификациям фирм «Форд» и «Студебеккер», SAE N2 GM THM 4L60, по методам Allison (С-3 и С-4) и CAT-TO-2 [4]. В современных лабораторных установках для трибологических испытаний, реализуются следующие схемы трения: палец – диск, вал – частичный вкладыш, скрещенные цилиндры, сфера – плоскость и т. д. [6].

Повышение надёжности узлов техники в условиях повышенных скоростей и нагрузок, а также форсированных режимов их изменения, предъявляет жёсткие требования к эксплуатационным свойствам СМ и масел. Остаётся открытым вопрос о разработке новых инвариантных критериев оценки смазочной способности масел при их эксплуатации в режиме граничного трения, т. е. при жёстких нагрузочно-скоростных условиях.

Для оценки класса эксплуатационных свойств СМ или масла можно использовать методы электрофизического зондирования, которые позволяют оценивать их триботехническую эффективность по кинетике формирования и разрушения граничного смазочного слоя (ГСС) под действием нагрузочно-скоростных параметров [7].

В настоящее время разработаны способы и устройства для оценки прочностных, противоизносных, противозадирных, эксплуатационных свойств и температурной стойкости смазочных материалов и масел [5]. Способы и устройства позволяют оценивать несущую способность ГСС смазочных материалов и масел различной природы (синтетика, полусинтетика и минеральное) и функционального назначения (гидравлическое, трансмиссионное, моторное и др.). Физическая сущность разработанных способов и

методик основывается на оценке нанометровой толщины и состояния сплошности (неразрывности) ГСС, а также поверхности сопряжённых металлов в зоне фрикционного контакта с помощью параметров контактного сопротивления [8]. Уровень регистрируемых значений контактного сопротивления характеризует наличие, толщину и состояние ГСС и поверхности металлов.

Цель работы – усовершенствование метода электрофизического зондирования и разработка комплексных литиевых смазочных композиций с оптимальным составом для повышения их эксплуатационных свойств.

Выполнение поставленной цели важно, так как подразумевает, в условиях санкций, использование СМ и присадок к ним отечественного производства.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования являлись пластичные смазочные материалы Литол-24 и ЦИАТИМ-201 с добавкой 3 мас. % мелкодисперсного политрифторхлорэтилена и 1 мас. % антиокислителя дифениламина. Пары трения: сталь – сталь (Ст45 – Ст45); сталь – чугун (Ст45 – Сч-21); сталь – бронза (Ст45 – БрОЦС5-5-5).

Оценка противозадирных и антифрикционных свойств разработанных смазочных композиций лабораторными методами проводилась на машине трения СМТ-1 при скорости $\approx 0,5$ м/с по схеме вал – частичный вкладыш при ступенчатом нагружении до 2000 Н и на четырёхшариковой машине трения.

Применение соотношений классической теории Герца позволило производить расчет параметров фактической площади сопряженных тел.

Р. Хольм изучал процессы прохождения электрического тока в случае точечного и множественного контакта сопряжённых тел. В основу измерения падения напряжения на исследуемом объекте была положена четырёхпроводная электрическая схема (рис. 1) [9, 10].

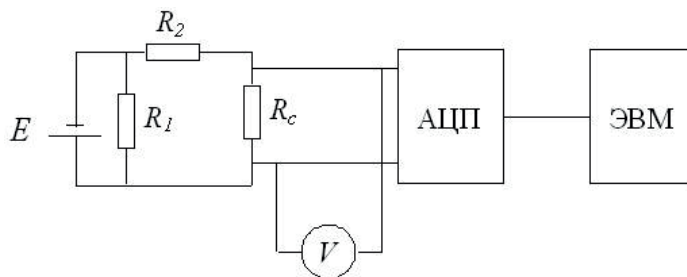


Рис. 1. Четырёхпроводная электрическая схема регистрации контактного сопротивления:

E – источник тока; R_1 – калибровочное сопротивление; R_2 – магазин сопротивлений; R_c – контактное сопротивление; V – вольтметр; АЦП – аналоговый цифровой преобразователь; ЭВМ – персональный компьютер

Лабораторные испытания проводились для оценки противозадирных свойств ГСС по схеме вал – частичный вкладыш, плоскость – ролик на машине СМТ-1 и на машине АЕ-5 по зависимостям момента трения, контактного сопротивления, температуры от нагрузки.

Стендовые испытания проводились на холостом ходу в течение 6 ч без нагрузки с использованием асинхронного электрического двигателя типа «4АМР160S4 УЗ». Перед набивкой подшипников качения новым пластичным смазочным материалом, старый смазочный материал удалялся промывкой подшипников ацетоном и очищенным керосином. Принципиальная схема испытаний приведена на рис. 2.

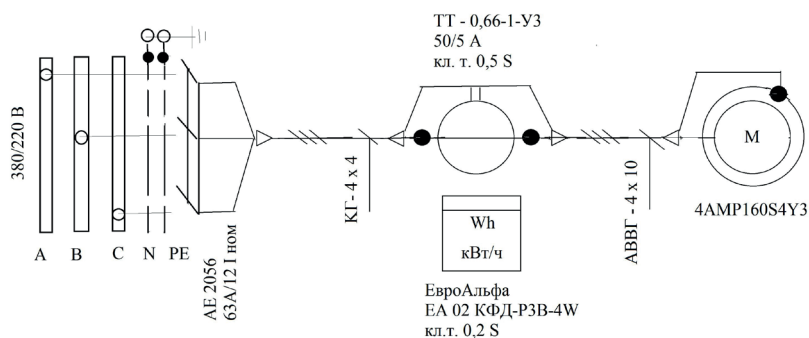


Рис. 2. Электрическая принципиальная схема потребления электроэнергии асинхронным электрическим двигателем «4AMP160S4Y3»

Стенд имитирует работу подшипника качения электродвигателя с контролем потребления электрической энергии посредством счётчика «Евро-Альфа» (рис. 3). Погрешность измерения регистрируемых параметров счётчиком составляла » 0,2 %.



а



б

Рис. 3. Фотографии:

а – электрический двигатель типа 4AM180M2Y3;

б – счётчик с контролем потребления электрической энергии

Присадка-наполнитель Фт-3М более эффективно действует в тяжело нагруженных узлах, поэтому в натурных испытаниях разработанных композиций использовались соответствующие узлы. Для проведения эксплуатационных испытаний смазочной композиции использовался вентилятор типа Ц4-76, предназначенный для обеспечения подачи воздуха в машинное отделение энергетического блока (рис. 4а). Вентилятор имеет в своём составе электродвигатель типа 4A225M6 мощностью 37 кВт синхронной частоты вращения 1000 об/мин и 91 % КПД. Каждая из разработанных смазочных композиций набивалась в два подшипника качения вышеуказанного двигателя и испытания проводились в течение четырёх дней по семь часов непрерывно. После испытаний подшипники промывались ацетоном и очищенным керосином и после просушки на воздухе закладывалась новая смазочная композиция (рис. 4б).

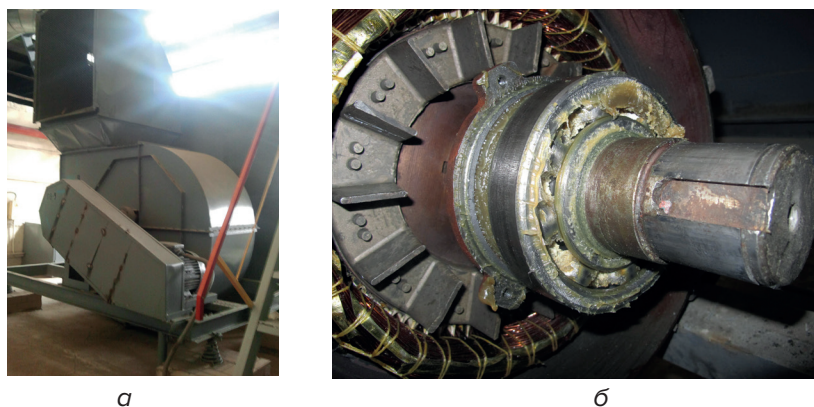


Рис. 4. Фотографии:
а – вентилятор типа Ц4-76; б – электрический двигатель типа 4A225M6

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Усовершенствование метода электрофизического зондирования состоит в том, что разработаны методики оценки прочностных, антифрикционных и противозадирных свойств СМ и масел для множественного контакта сопряжённых металлов [11]. Недостатком точечного контакта для электрофизического способа является то, что не реализуются условия испытаний, которые характерны для натурных эксплуатационных испытаний. Площадь контакта при равных нагрузочно-скоростных режимах испытаний для точечного и множественного контакта, определяет величину прочности на срез межмолекулярных связей в граничном смазочном слое, а, следовательно, и температуру в зоне контакта, которая в свою очередь обуславливает целый комплекс физико-химических процессов: физическую адсорбцию и хемосорбцию молекул смазки, срабатывание присадок и окисление СМ, окисление, диспергирование и износ поверхности трения, приводящий к задиру и схватыванию. Поэтому результаты лабораторных и стендовых испытаний СМ могут не соответствовать результатам натурных испытаний.

Показательными в реализации малого изнашивания поверхностей пары трения сталь-чугун являются результаты, представленные на рис. 5. Испытания разработанной смазочной композиции проводились на машине трения АЕ-5 по схеме палец – диск с оценкой износа весовым методом.

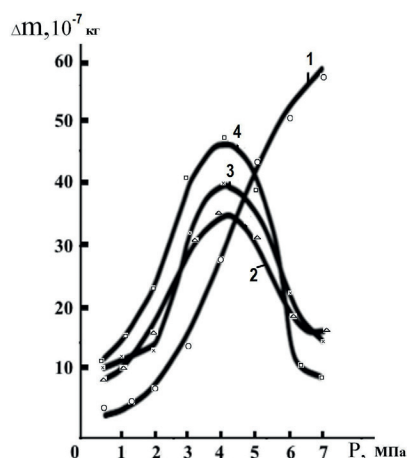


Рис. 5. Зависимость износа чугуна (Δm) от удельной нагрузки (P) для пары трения сталь – чугун (Ст45 – Сч-21) в композиционных составах на основе Литол-24:
1 – Литол-24; 2 – Литол-24 + 3 % Фт-3; 3 – Литол-24 + 10 % Cu + 3 % Фт-3; 4 – Литол-24 + 10 % CuO + 3 % Фт-3

Экспериментально установлено, что с увеличением нагрузки или номинального контактного давления до 7 МПа разница в износе по сравнению с базовой смазочной композицией Литол-24 становится в 4 раза меньше.

При фрикционном нагружении этих металлов в композиционных смазках на основе Литол-24 с аналогичными добавками наблюдается зависимость $\Delta m = f(P)$, проходящая через максимум при $P = 4$ МПа. Анализ этих результатов показывает, что даже максимальное значение износа относительно мало. При $P \geq 7$ МПа изнашивание чугуна стабилизируется и становится в 5–6 раз меньше, чем в базовой смазке.

Лабораторные испытания показали, что при введении добавки Фт-3М, износ сопряжённой пары уменьшился по сравнению с базовым СМ в два раза для бронзы и почти на порядок для стали [12]. Эффективность действия присадки Фт-3М находится в области относительно высоких контактных давлений (рис. 5). По-видимому, в данной области контактных давлений в соответствии с принципом наименьшего действия и энергетической выгоды, молекулы мелкодисперсных частиц политрифторхлорэтилена (Фт-3М) с химически активными атомами хлора и фтора, под воздействием температуры, взаимодействуют своими концевыми группами с молекулами присадок, содержащихся в базовом пластичном смазочном материале и формируют на пятнах фактического контакта сопряжённых тел защитный хемосорбированный слой с высокими прочностными, антифрикционными и противозадирными свойствами. Фторсодержащие присадки и металлоорганические антифрикционные препараты в зоне фрикционных сопряжений реализуют механизм локальных поверхностных реакций [13].

Продуктами реакции заполняются интрузии и залечиваются поверхностные дефекты, что в конечном итоге, повышает износостойкость поверхностного слоя. Применение таких присадок позволяет формировать в поверхностных слоях металла мелкодисперсную ячеистую структуру (наноструктуру) с размером блоков $\approx 10^{-2}$ мкм, квазиравномерно распределённых по объёму поверхностного слоя [11]. Эти нанокристаллические и субмикроскопические фрагменты микроструктуры обуславливают высокую прочность и износостойкость, ввиду отсутствия локализованных концентраторов напряжений, в которых формируются элементы разрушения. Эта микроячеистая сотовая структура эффективно удерживает смазку. Согласно выводам работ [12, 13], действие поверхностно-активных веществ, особенно с содержанием хлора, приводит к насыщению поверхностных слоёв фрикционно нагруженных поверхностей длинными фторсодержащими молекулами, армирующими материал этих слоёв и повышающих их антифрикционные свойства [13]. Необходимо отметить, что в формировании армирующего хемосорбированного слоя особую роль выполняют присадки, содержащиеся в базовом смазочном материале. Лабораторные испытания показали, что применение присадки-наполнителя 3 мас. % Фт-3М не эффективно, если в базовом СМ нет, как дисперсной системы с определёнными свойствами, так и присадок в достаточном количестве. Так, например, антифрикционного и противозадирного эффекта присадки-наполнителя Фт-3М не наблюдается при введении его в ПСМ Литол-24 производства ОАО «Завод горного воска».

Результаты стендовых испытаний ПСМ Литол-24 различных производителей приведены в табл. 1 и 2.

Табл. 1

Параметры энергопотребления электрического двигателя при набивании его подшипников качения пластичным смазочным материалом Литол-24 производства ОАО «Завод Горного воска»

Время, ч	U_a , В	U_b , В	U_c , В	I_a , А	I_b , А	I_c , А	F , Гц	P , кВт
10:00	225,0	224,7	224,7	1,42	1,41	1,35	50,02	0
12:00	221,7	221,5	221,5	1,41	1,39	1,35	49,99	65,442
14:00	220,0	219,8	219,8	1,41	1,40	1,35	50,02	64,576
16:00	220,2	219,8	220,0	1,42	1,41	1,35	50,02	64,98

Примечание. U_a , U_b , U_c и I_a , I_b , I_c – напряжения и токи на соответствующих обмотках асинхронного трёхфазного двигателя. P – относительное потребление электрической энергии двигателем при работе в течение двух часов.

Табл. 2

Параметры энергопотребления электрического двигателя при набивании его подшипников качения пластичным смазочным материалом Литол-24 (ГОСТ 21150-87) с добавкой 3 мас. % Фт-3 производства ООО «Газпромнефть»

Время, ч	U_a , В	U_b , В	U_c , В	I_a , А	I_b , А	I_c , А	F , Гц	P , кВт
10:00	222,4	222,0	222,5	1,43	1,41	1,38	49,99	0
12:00	224,0	223,2	223,8	1,41	1,39	1,38	49,99	63,712
14:00	221,9	221,4	221,8	1,42	1,41	1,38	49,99	63,552
16:00	223,1	222,4	222,8	1,42	1,40	1,38	50,02	63,403

В результате проведения стендовых испытаний при добавке присадки-наполнителя Фт-3М отмечалось увеличение температуры на 5–7 °С, по сравнению с базовым ПСМ, что обуславливается формированием на сопряжённых поверхностях хемосорбированного слоя, теплопроводность которого несколько ниже по сравнению с базовым пластичным смазочным материалом. Доказательством формирования хемосорбированного слоя на сопряжённых поверхностях является также снижение энергопотребления с увеличением времени работы двигателя (табл. 2). Теплоотвод через тела качения на кольца подшипника несколько ниже. Аналогичный эффект наблюдался при проведении лабораторных испытаний по схеме ролик-сегмент с использованием машины трения СМТ-1. Анализ изменений параметров, регистрируемых компьютером (рис. 6), показывает, что при ступенчатом увеличении нагрузки до 1000 Н (соответствует фактическому контактному давлению ≈ 46 МПа), наблюдается снижение температуры на 5–7 °С по сравнению с предыдущим шагом нагрузки, момента трения и увеличение контактного сопротивления (рис. 8) вследствие формирования хемосорбированного слоя прочно связанного с поверхностью с высокими антифрикционными свойствами.

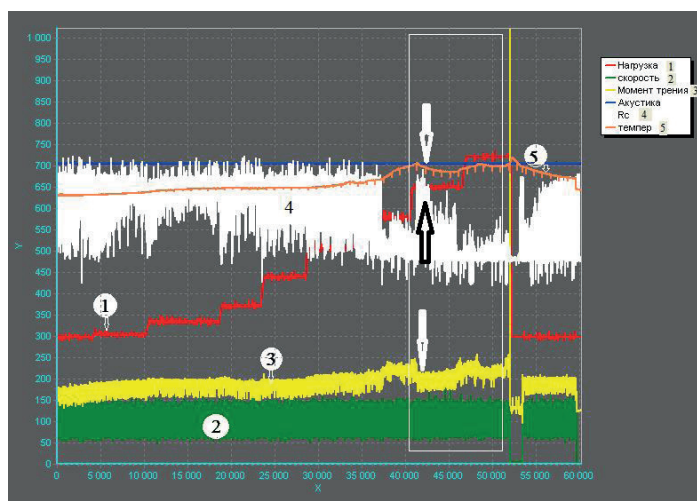


Рис. 6. Зависимость момента трения (3), температуры (5), контактного сопротивления (4) от ступенчатой нагрузки (1) для Литол-24 (ГОСТ 21150-87) с добавкой 3 мас. % Фт-3М

Микроструктурные аспекты эффективности используемой присадки Фт-3М рассмотрены в работах [12, 13]. Например, добавка в Циатим-201 мелкодисперсного фторопласта (Фт-3М) в количестве 3 мас. % приводит к значительному замедлению роста плотности дислокаций $\approx$ в 4 раза и, соответственно, к возрастанию продолжительности цикла изменения прочностных свойств никеля (пары трения Ni–Mo). Анализ литературных данных и кинетики физико-механических свойств (плотность дислокаций, определяемая по уширению линий ферромагнитного резонанса, ширина линии рентгеновских интерференций, микротвёрдости), физико-химических (спектры ЯМР, ИК-спектроскопия) и триботехнических (интенсивность изнашивания, потеря массы образцов при трении и коэффициент трения) даёт основание считать, что этот эффект связан с деструкцией частиц политрифторхлорэтилена и образованием армирующего хемосорбированного слоя, состоящего из поверхностно-активных молекул фтора и хлора [14].

Результаты эксплуатационных испытаний на натурном узле вентилятора типа Ц4-76 приведены в табл. 3–5. В табл. 3 приведены результаты испытаний СМ Литол-24, произведенного до 1990 г. в соответствии с ГОСТ 21150-87.

Табл. 3

Параметры энергопотребления электрического двигателя при набивании его подшипников качения пластичным смазочным материалом Литол-24 (ГОСТ 21150-87)

Время, ч	$U_{\text{с}}, \text{В}$	$U_{\text{в}}, \text{В}$	$U_{\text{с}}, \text{В}$	$I_{\text{с}}, \text{А}$	$I_{\text{в}}, \text{А}$	$I_{\text{с}}, \text{А}$	Температура, °С		$P, \text{кВт/ч}$
							Статор	Вал	
9:00	224	223,4	223,9	1,45	1,44	1,40	28,4	25,6	0
10:00	223,7	223,3	223,9	1,44	1,43	1,39	41,2	37,6	32,011
11:00	223,6	223,2	223,4	1,44	1,43	1,39	44,4	41,2	32,591
12:00	223,7	223,1	223,5	1,44	1,43	1,38	47,6	44,4	32,523
13:00	223,9	223,4	223,6	1,44	1,43	1,38	46,4	44,4	31,877
14:00	223,7	223,3	223,5	1,44	1,43	1,38	48,6	45,6	32,321
15:00	223,8	223,5	223,7	1,43	1,43	1,38	49,6	46,2	32,533
16:00	224,1	223,6	223,8	1,44	1,43	1,38	49,4	45,2	32,447
Суммарное потребление									226,303

В табл. 4 приведены результаты испытаний СМ Литол-24 (ГОСТ 21150-87) с добавкой 3 мас. % Фт-3М.

Табл. 4

Параметры энергопотребления электрического двигателя при набивании его подшипников качения пластичным смазочным материалом Литол-24 (ГОСТ 21150-87) с добавкой 3 мас. % Фт-3М

Время, ч	U_{σ} , В	U_{β} , В	U_{γ} , В	I_{σ} , А	I_{β} , А	I_{γ} , А	Температура, °С		Р, кВт/ч
							Статор	Вал	
9:00	223,6	223,4	223,3	1,43	1,42	1,38	34,6	32	0
10:00	221,2	221,3	221,2	1,43	1,43	1,36	47,4	46,8	32,103
11:00	221,3	221,4	221,3	1,43	1,41	1,35	50,6	50,8	31,971
12:00	221,6	221,3	221,4	1,42	1,40	1,35	52,2	50,8	31,147
13:00	222,9	223,0	222,8	1,41	1,41	1,35	54,0	50,6	31,733
14:00	219,8	219,7	219,6	1,42	1,40	1,35	54,2	51,4	31,000
15:00	220,1	219,9	219,8	1,42	1,41	1,35	54,2	52,0	31,606
16:00	219,8	219,7	219,7	1,42	1,41	1,35	55,6	52,0	31,591
Суммарное потребление									221,151

В табл. 5 приведены результаты испытаний СМ Литол-24 произведенного ОАО «Завод горного воска» с добавкой 3 мас. % Фт-3М.

Табл. 5

Параметры энергопотребления электрического двигателя при набивании его подшипников качения пластичным смазочным материалом Литол-24 произведённого ОАО «Завод горного воска» с добавкой 3 мас. % Фт-3М

Время, ч	U_{σ} , В	U_{β} , В	U_{γ} , В	I_{σ} , А	I_{β} , А	I_{γ} , А	Температура, °С		Р, кВт/ч
							Статор	Вал	
9:00	220,4	220,4	220,5	1,43	1,43	1,37	28	23,6	0
10:00	225	224,7	224,7	1,42	1,41	1,35	41,6	38,8	32,392
11:00	221,4	221,4	221,1	1,41	1,40	1,35	45,7	40,2	32,786
12:00	221,7	221,5	221,5	1,41	1,39	1,35	46,2	44,4	32,656
13:00	219,8	219,7	219,6	1,41	1,41	1,36	48,0	46,2	32,620
14:00	220,0	219,8	219,8	1,41	1,40	1,35	48,2	46,4	31,956
15:00	219,8	219,5	219,6	1,41	1,40	1,35	49,2	45,4	32,552
16:00	220,2	219,8	220,0	1,42	1,41	1,35	47,6	46,6	32,428
Суммарное потребление									227,390

На основании анализа данных приведенных в табл. 3–5 выполнен сравнительный расчёт потребления мощности электрическим двигателем типа 4А225М6УЗ при набивке его подшипников СМ Литол-24 производства ОАО «Завод горного воска» с добавкой 3 мас. % Фт-3М и пластичным смазочным материалом Литол-24 производства до 1990 г. в соответствии с ГОСТ 21150-87 с добавкой 3 мас. % Фт-3М (табл. 6). Как видно из результатов сравнительных испытаний этих смазок (таблица 3 и 5), потребляемая мощность двигателя со СМ производства ОАО «Завод горного воска» выше даже в композиционной смазке в сравнении с Литол-24 (ГОСТ 21150-87) производства до 1990 г.

Табл. 6

Результаты потребления мощности электрическим двигателем типа 4A225M6УЗ при номинальных нагрузочно-скоростных режимах его эксплуатации (номинальная мощность двигателя 37 кВт) с набивкой его подшипников качения пластичным смазочным материалом Литол-24 производства ОАО «Завод горного воска» с добавкой 3 мас. % Фт-3М и пластичным смазочным материалом Литол-24 производства ООО «Газпромнефть» с добавкой 3 мас. % Фт-3М

Время работы двигателя, ч	Потребление электрической энергии двигателем, (P, кВт)			Снижение потребления мощности электрическим двигателем, $\Delta P = P_1 - P_2$, кВт	Снижение потребления мощности электрическим двигателем, %
	Литол-24 производства ОАО «Горного воска» + 3 мас. % Фт-3М, (P_1)	Литол-24 производства ООО «Газпромнефть»	Литол-24 производства ООО «Газпромнефть» + 3 мас. % Фт-3М, (P_2)		
2	65,442	64,602	63,712	1,73	2,34
4	130,018	129,002	127,264	2,754	1,86
6	195	193,856	190,667	4,333	1,95

Оценка энергетических затрат между поставляемым сейчас СМ Литол-24 производства ОАО «Завод горного воска» в Республике Беларусь (P_1) и СМ Литол-24 (ГОСТ 21150-87) с добавкой присадки-наполнителя Фт-3М (P_2) показывает, что за 1 ч эксплуатации электрического двигателя номинальной мощности 37 кВт, энергосбережение составляет 0,865 кВт, а суточная экономия составляет 20,76 кВт. Экономический эффект за год эксплуатации электрического асинхронного двигателя типа 4A225M6УЗ составлял 850 руб. или 329,5 долларов США (\$) на 2021 г. Экономический эффект с учётом повышения стоимости 1 кВт/ч для юридических лиц с 26,71339 до 33,9505 руб. в 2025 г. составляет, как минимум 079,5 руб. и, как максимум с учётом увеличения курса доллара для расчёта юридических лиц с 2,58 до 2,98 руб. в 2025 г. – 1215,5 руб. Ожидаемый экономический эффект за год на станции ТЭЦ-2 РУП «Гомельэнерго» в эксплуатации которой находится, как минимум ≈ 100 электрических двигателей такого типа или их аналогов составлял ≈ 85000 руб. (32946 \$) в 2021 г. и 121550 руб. (41064 \$) в 2025 г.

В результате формирования на кольцах подшипника хемосорбированного слоя молекулами Фт-3М отмечается снижение шума при работе двигателя. За счёт высоких антифрикционных свойств сформировавшегося слоя уменьшается энергопотребление двигателя, как минимум на 2 %.

Полученные результаты лабораторных, стендовых и эксплуатационных испытаний очень хорошо согласуются с результатами независимых испытаний в центре сертифицированных испытаний при УО БНТУ была проведена оценка противоизносных свойств композиций. Результаты испытаний приведены в табл. 7. В результате длительных испытаний экспериментально установлено, что введение присадок 3 мас. % Фт-3М + 1 мас. % ДФА при нагрузке 200 Н приводит к снижению диаметра пятна износа в 1,5 раза, а при нагрузке 400 Н – в 1,14 раза. В соответствии с ГОСТ 9490-75 оценка противозадирных свойств смазочных композиций осуществляется по индексу задира (I_z). Отношение индекса задира разработанной смазочной композиции с добавкой присадок к индексу задира базовой смазочной композиции Литол-24 равно 2,3. Таким образом, индекс задира разработанной смазочной композиции с добавкой присадок в 2,3 раза выше по сравнению с индексом задира базовой смазочной композиции [12].

Табл. 7

**Оценка противоизносных свойств смазочных композиций
в течение 3600 с (1 ч) при нагрузках 200 и 400 Н**

Диаметр пятна износа Литол-24 при осевой нагрузке 200 Н и температуре (20 °С), мм	Диаметр пятна износа Литол-24 + 3 мас. % Фт-3М + 1 мас. % ДФА при осевой нагрузке 200 Н и температуре (20 °С), мм	Диаметр пятна износа Литол-24 при осевой нагрузке 400 Н и температуре (20 °С), мм	Диаметр пятна износа Литол-24 + 3 мас. % Фт-3М + 1 мас. % ДФА при осевой нагрузке 400 Н и температуре (20 °С), мм
0,678	0,461	0,732	0,642

На рис. 7 показаны результаты испытаний. Экспериментально установлено увеличение несущей способности для разработанной смазочной композиции. Критическая нагрузка увеличилась в 1,3 раза. Противоизносные свойства увеличились в 4,6 раза при нагрузке 980 Н. Экспериментально установлено, что снижение диаметра пятна износа для разработанной смазочной композиции отмечается во всём диапазоне нагрузок. В области нагрузок 80–125 кН, при которых формируется хемосорбированный смазочный слой с высокими триботехническими свойствами, регистрируется снижение диаметра пятна износа в 4,6 раз. Разработанная смазочная композиция наиболее эффективно работает в области средних и относительно высоких нагрузок.

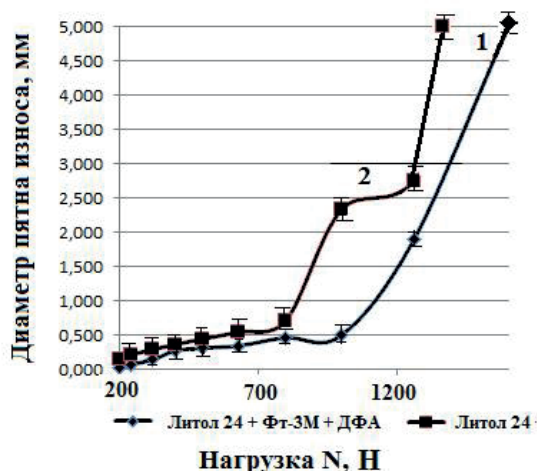


Рис. 7. Зависимость диаметра пятна износа от нагрузки для смазочных сред:
1 – Литол-24 + 3 мас. % Фт-3М + 1 мас. % ДФА; 2 – Литол-24

Необходимо отметить, что хемосорбированный слой разработанной смазочной композиции выдерживает фактическое контактное давление ≈ 2 ГПа, что свидетельствует о том, что данная смазка не уступает по своей несущей способности комплексным сульфонат-кальциевым ПСМ [14].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана пластичная смазка на основе Литол-24 с присадкой-наполнителем Фт-3М, которую рекомендуется использовать в тяжело нагруженных узлах трения для повышения срока межремонтных работ опор качения и скольжения, как энергетического оборудования, так и узлов корм- и зерноуборочной техники.

Установлен механизм действия политрифторхлорэтилена. В результате проведенных эксплуатационных испытаний установлено, что добавка 3 мас. % Фт-3М в базовые СМ, в соответствии с принципом наименьшего действия и энергетической выгоды,

приводит к формированию хемосорбированного армирующего слоя на кольцах подшипников, обуславливающего снижение шума при работе двигателя. За счёт высоких антифрикционных свойств сформировавшегося слоя снижается работа сил трения качения в подшипниках, что обуславливает снижение энергопотребления двигателя, как минимум на 2 %. При закладке СМ в узлы трения необходимо учитывать оптимальные условия эксплуатации, а именно: материалы пар трения и нагрузочно-скоростные режимы их работы. Добавка наполнителя в базовый СМ может привести к увеличению его вязкости и величины прочности на сдвиг, что скажется на увеличении адгезионной составляющей коэффициента трения, и, как следствие, увеличится энергопотребление оборудования. Поэтому при оценке триботехнических свойств СМ для узла трения необходим комплексный подход, учитывающий как параметры энергопотребления, так и надёжность эксплуатации оборудования, а именно, сроки межремонтных работ и его долговечность. Износ узлов трения во многом обусловлен механизмом разрушения приповерхностных слоёв металлов. Установлено, что физико-химические процессы, протекающие в ГСС, определяют характер формирования дислокационной структуры, что обуславливает продолжительность периода упрочнения и разупрочнения поверхностного слоя металлов. Изменение плотности дислокаций в поверхностном слое металла и интенсивность изнашивания определяются нагрузочно-скоростными режимами эксплуатации узла трения и состоянием ГСС. Поэтому эксплуатационные свойства ГСС (антифрикционные и противозадирные) во многом определяют период упрочнения и разупрочнения поверхностного слоя металлов, и как следствие, периодичность изнашивания сопряжённых поверхностей.

Таким образом, в связи с санкциями решена проблема импортозамещения, например, производство комплексных сульфонат кальциевых пластичных смазочных материалов. Разработанные смазочные композиции не уступают по своим триботехническим характеристикам сульфонат кальциевым смазкам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Галахов, М. А. Расчет подшипниковых узлов / М. А. Галахов, А. Н. Бурмистров. – М. : Машиностроение, 1988. – 272 с.
2. Короткевич, С. В. Разработка критерия оценки смазочной способности пластичных смазочных материалов и масел при граничном трении / С. В. Короткевич, В. Г. Пинчук, С. О. Бобович // Тяжёлое машиностроение. – 2014. – № 5. – С. 39–45.
3. Булатников, В. В. Проблемы выявления контрафактной продукции при закупке смазочных материалов / В. В. Булатников, А. М. Данилов // Мир нефтепродуктов. – № 9. – 2012. – С. 5.
4. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости / под ред. В. М. Школьников. – М. : Химия, 1989. – 431 с.
5. Международный транслятор современных масел и смазок в стандартах разных стран и фирм / под ред. проф. И. П. Ксеновича. – М. : Наука и техника, 1994. – Т. 1. – 486 с.
6. Доценко, А. И. Основы триботехники : учеб. / А. И. Доценко, И. А. Буяновский. – М. : ИНФРА-М, 2014. – 336 с.
7. Hydrocarbon composition containing anti-wear additives : pat. US 3,281,358 / M. J. Furey.
8. Кончиц, В. В. Электропроводность точечного контакта при граничной смазке. Ч. 1 / В. В. Кончиц // Трение и износ. – 1991. – Т. 12, № 2. – С. 267–277.
9. Хольм, Р. Электрические контакты / Р. Хольм ; под ред. Д. Э. Брускина, А. А. Рудницкого. – М. : Из-во иностр. лит., 1961. – 464 с.
10. Korotkevich S. V. Nondestructivetesting of sliding bearings / S. V. Korotkevich, N. F. Solovey, A. S. Shantyko // International Journal of Environmental and Agriculture Research. – 2018. – Vol. 4, issue 3. – Pp. 59–70.
11. Короткевич, С. В. Структурно-масштабные уровни деформации и свойства границ раздела в металлах : автореф. дис. ... д-ра. физ.-мат. наук : 01.04.07 / С. В. Короткевич ; Белорусский гос. ун-т. – Минск, 2021. – 52 с.

12. Короткевич, С. В. Диагностика опор качения и скольжения по состоянию поверхности раздела сопряжённых тел физическими методами / С. В. Короткевич, В. Г. Пинчук, В. В. Кравченко ; М-во образования Республики Беларусь ; ГГУ им. Ф. Скорины. — Saarbrücken : Lambert Academic Publishing, 2016. — 267 с.
13. Самсонов, А. В. Применение восстанавливающих антифрикционных препаратов в малой энергетике / А. В. Самсонов // Турбины и дизели. — 2007. — С. 2–4.
14. Пластичная смазка для опоры качения : пат. BY 22135 : МПК С 10М 147/00 / В. Г. Пинчук, С. В. Короткевич, С. О. Бобович, В. В. Кравченко. — Опубл. 30.08.2018.

REFERENCES

1. Galakhov M. A., Burmistrov A. N. *Raschyot podshipnikovyykh uzlov* [Calculation of bearing units]. Moscow, Mashinostroeniye Publ., 1988, 272 p. (in Russian).
2. Korotkevich S. V., Pinchuk V. G., Bobovich S. O. Razrabotka kriteriya otsenki smazochnoi sposobnosti plastichnykh smazochnykh materialov i masel pri granichnom trenii [Development of a criterion for assessing the lubricating ability of plastic lubricants and oils under boundary friction]. *Tyazholoe mashinostroeniye* [Heavy Machine Engineering], 2014, № 5, pp. 39–45. (in Russian).
3. Bulatnikov V. V., Danilov A. M. Problemy vyyavleniya kontrafaktnoi produktsii pri zakupke smazochnykh materialov [Problems of identifying counterfeit products when purchasing lubricants]. *Mir nefteproduktov* [World of Petroleum Products], 2012, № 9, p. 5. (in Russian).
4. Shkolnikov V. M. *Topлива, smazochnye materialy, tekhnicheskie zhidkoski* [Fuels, lubricants, technical liquids]. Moscow, Khimiya Publ., 1989, 431 p. (in Russian).
5. Ksenevich I. P. *Mezhdunarodnyi translyator sovremennykh masel i smazok v standartakh raznykh stran i firm* [International translator of modern oils and lubricants in standards of different countries and companies]. Moscow, Nauka i Tekhnika Publ., 1994, vol. 1, 486 p. (in Russian).
6. Dotsenko A. I., Buyanovskii I. A. *Osnovy tribotekhniki* [Fundamentals of Tribology]. Moscow, INFRA-M Publ., 2014, 336 p. (in Russian).
7. Furey M. J. *Hydrocarbon composition containing anti-wear additives*. Patent US 3,281,358.
8. Konchits V. V. Elektroprovodnost' tochechnogo kontakta pri granichnoi smazke. Ch. 1 [Electrical conductivity of point contact with boundary lubrication. Part 1]. *Treniye i iznos* [Friction and Wear], 1991, vol. 12, № 2, pp. 267–277. (in Russian).
9. Hholm R. *Elektricheskie kontakty* [Electrical Contacts]. Moscow, Iz-vo inostr. lit. Publ., 1961, 464 p. (in Russian).
10. Korotkevich S. V., Solovey N. F., Shantyko A. S. Nondestructivetesting of sliding bearings. *International Journal of Environmental and Agriculture Research*, 2018, vol. 4, issue 3, pp. 59–70.
11. Korotkevich S. V. *Strukturno-masshtabnye urovni deformatsii i svoystva granits razdela v metallakh. Avtoref. diss. ... d-ra. fiz.-mat. nauk* [Structural-and-Scale Levels of Deformation and Properties of Interfaces in Metals. Dr. phys.-math. sci. diss. abstr.]. Minsk, Belarusian State University Publ., 2021, 52 p. (in Russian).
12. Korotkevich S. V., Pinchuk V. V., Kravchenko V. V. *Diagnostika opor kacheniya i skolzheniya po sostoyaniyu poverkhnosti razdela sopryazhonnykh tel fizicheskimi metodami* [Diagnostics of Rolling and Sliding Bearings Based on the State of the Interface of Mating Bodies Using Physical Methods]. Saarbrücken, Lambert Academic Publishing, 2016, 267 p. (in Russian).
13. Samsonov A. V. Primenenie vosstanavlivayustkhih antifriktsionnykh preparatov v maloi energetike [Use of restorative antifriction preparations in low-energy]. *Turbiny i diseli* [Turbines & Diesel], 2007, pp. 2–4. (in Russian).
14. Pinchuk V. G., Korotkevich S. V., Bobovich S. O., Kravchenko V. V. *Plastichnaya smazka dlya opory kacheniya* [Plastic Grease for Rolling Bearing]. Patent BY 22135, MPK S 10M 147/00, 2018. (in Russian).

Статья поступила в редакцию 03.06.2025 г.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ РАСЧЕТА АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ГОРЕНИЯ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА МАХ-ФАЗ В СИСТЕМЕ Ti–Al–C

Б. Б. Хина

Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси,
г. Минск, Республика Беларусь

МАХ-фазы в тройной системе Ti–Al–C: Ti_3AlC_2 (N-фаза), Ti_3AlC (P-фаза) и Ti_2AlC (H-фаза) могут быть получены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). В технологиях на основе СВС важным параметром является адиабатическая температура горения T_{ad} .

В данной работе разработан строгий подход на основе CALPHAD (CALculation of PHase Diagram) для расчета T_{ad} для этих МАХ-фаз. Показано, что для N-фазы Ti_3AlC_2 $T_{ad} = 1716$ К, что ниже ее температуры плавления. Для фаз Р и Н значения T_{ad} близки к их перитектическим температурам плавления, $T_{per}(P-Ti_3AlC) = 1907$ К и $T_{per}(H-Ti_2AlC) = 1962$ К, соответственно. Показано, что традиционный подход к расчету значения T_{ad} для Н-фазы, не учитывающий особенности фазовой диаграммы Ti–Al–C (в частности, инконгруэнтное плавление), может приводить к существенно завышенному результату.

Ключевые слова: МАХ-фазы, система Ti–Al–C, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, адиабатическая температура горения, термодинамическое моделирование, CALPHAD-подход

THERMODYNAMIC MODEL FOR CALCULATING THE ADIABATIC COMBUSTION TEMPERATURE OF SELF-PROPAGATING HIGH- TEMPERATURE SYNTHESIS OF MAX-PHASES IN THE Ti–Al–C SYSTEM

B. B. Khina

Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Republic of Belarus

MAX-phases in the Ti–Al–C ternary system, namely Ti_3AlC_2 (N-phase), Ti_3AlC (P-phase) and Ti_2AlC (H-phase) can be produced by the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) method. In SHS-base technologies, an important parameter is the adiabatic combustion temperature T_{ad} .

In this work, a rigorous approach based on CALPHAD (CALculation of PHase Diagram) for calculating T_{ad} for these MAX phases is developed. It is shown that for N-phase Ti_3AlC_2 , $T_{ad} = 1716$ K, which is below its melting temperature. For P and H phases, the values of T_{ad} is close to their peritectic melting temperatures, $T_{per}(P-Ti_3AlC) = 1907$ K and $T_{per}(H-Ti_2AlC) = 1962$ K, respectively. It is demonstrated that the traditional approach for calculating the T_{ad} value for the H-phase, which does not take into account specific features of the Ti–Al–C phase diagram (in particular, incongruent melting), may bring about a substantially overestimated result.

Keywords: MAX phases, Ti–Al–C system, self-propagating high-temperature synthesis, adiabatic combustion temperature, thermodynamic modeling, CALPHAD approach

e-mail: khina@phti.by, khina@tut.by

ВВЕДЕНИЕ

MAX-фазы представляют собой тройные соединения, где *M* – переходный металл (например, Ti, V, Cr, Zr, Mo и др.), *A* – элемент A-подгруппы периодической таблицы, обычно IIIA и IVA (например, Al, Si, Ga, Ge и др.), *X* – неметалл (C, N или B). Они имеют сложную кристаллическую решетку, элементарная ячейка которой состоит из нескольких слоев атомов. В MAX-фазах сочетаются свойства металла и керамики, и их часто называют вязкой керамикой, поскольку они обладают комбинацией высокой прочности и пластичности при комнатной и повышенных температурах. Кроме того, ряду MAX-фаз присуща высокая жаростойкость, износостойкость, антифрикционные свойства, а также коррозионная стойкость [1]. Они могут быть использованы в авиакосмической отрасли, машиностроении, химической промышленности и цветной металлургии для изготовления деталей, нанесения покрытий различного функционального назначения [2], а также в качестве упрочняющей фазы в композиционных материалах с металлической матрицей [3].

Традиционно MAX-фазы получают путем печного синтеза или реакционного спекания из чистых элементов или бинарных соединений, применяют также метод электроразрядного спекания (*spark plasma sintering* – SPS) [4], однако для этого требуются дорогостоящие и энергоемкие специализированные установки.

Перспективным, энерго- и ресурсосберегающим методом получения MAX-фаз из порошков чистых элементов или бинарных соединений является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Для СВС характерны высокая температура (1500–4000 °C в зависимости от состава системы), высокая скорость горения (от 0,1 до 10 см/с для разных систем), большая скорость нагрева в волне горения (до 10^5 K/с) и относительно быстрое охлаждение продуктов до комнатной температуры (10^1 – 10^3 K/с в зависимости от внешних условий). Это приводит к быстрому завершению гетерогенного взаимодействия – от 1 до ~ 10 с, в то время как печной синтез тех же соединений требует несколько часов и даже суток при близкой температуре [5].

При использовании СВС для получения MAX-фаз не всегда достигается высокая степень превращения реагентов целевой в продукт – наряду с ним образуются другие бинарные и тройные соединения. Как отмечено в обзоре [6], в последние годы значительно возрос интерес к синтезу MAX-фаз экономичным и энергоэффективным методом СВС в различных системах, например, Ti–Al–C, Ti–V–Al–C, Cr–V–Al–C, Ti–Cr–Al–C, Ti–Al–Si–C, Ti–Al–Sn–C, Ti–Al–N, Ti–Al–C–N, Ti–Al–B, Ti–Si–B, Ti–Si–C, Nb–Al–C, Cr–Al–C, Cr–Mn–Al–C и др. Это подтверждает актуальность как экспериментальных, так и теоретических исследований по СВС MAX-фаз.

Механизм СВС при получении MAX-фаз изучен недостаточно, что препятствует более широкому применению этого эффективного метода для получения новых мате-

риалов на основе таких соединений. Для решения такой проблемы необходимо прежде всего определить условия протекания СВС в подобных системах. При этом важной характеристикой является адиабатическая температура горения T_{ad} , которую рассчитывают путем термодинамического моделирования (ТМ) [5].

В связи с вышеизложенным целью данной работы является создание термодинамической модели и оценка адиабатической температуры СВС при получении МАХ-фаз системы Ti–Al–C.

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ СВС-ПРОЦЕССОВ

Величину T_{ad} рассчитывают на основе закона сохранения энергии, записанного в адиабатических условиях: энтальпия реакции расходуется на разогрев продуктов от начальной температуры T_0 до T_{ad} . В самом общем случае

$$\sum_r \Delta H_{T_0}^0(r) = \sum_{pr} \Delta H_{T_{ad}}^0(pr), \quad (1)$$

где r – реагенты, pr – продукты, $\Delta H_{T_0}^0(r)$ – энтальпия реагентов при T_0 , $\Delta H_{T_{ad}}^0(pr)$ – энтальпия продуктов при T_{ad} .

Для простого случая, когда в системе протекает заранее известная многокомпонентная экзотермическая реакция с большой по абсолютной величине отрицательной энергией Гиббса, степень превращения реагентов в продукты близка к 100 %, и с учетом возможного плавления одного или нескольких продуктов выражение (1) можно записать в виде

$$\begin{aligned} \sum_r \left[\Delta H_{298}^0(r) + \int_{298}^{T_0} c_p(r) dT \right] = \sum_{pr} \Delta H_{298}^0(pr) + \sum_{pr_s} \int_{298}^{T_{ad}} c_p(pr_s) dT + \\ + \sum_{pr_m} \left[\int_{298}^{T_m(pr_m)} c_p(pr_m) dT + \Delta H_m(pr_m) + \int_{T_m(pr_m)}^{T_{ad}} c_p(pr_m) dT \right], \end{aligned} \quad (2)$$

где $\Delta H_{298}^0(r)$ и $\Delta H_{298}^0(pr)$ – стандартная (при 298 К) энтальпия реагентов и продуктов, соответственно, c_p – теплоемкость, T_m – температура плавления, pr_s и pr_m означают соответственно твердые и расплавленные продукты, ΔH_m – энтальпия плавления последних.

Здесь учитывается изменение энтальпии реагентов при их подогреве от комнатной температуры (298 К) до T_0 .

Уравнение (2), в котором искомая величина T_{ad} является верхним пределом интегрирования, широко используют для ТМ СВС-процессов. При этом термодинамические (ТД) параметры всех веществ берут из справочников, например [7]. Однако уравнение (2) физически корректно лишь для конгруэнтно плавящихся соединений, когда состав твердой фазы и расплава одинаков. Если же $T_s < T_{ad} < T_l$, где T_s – температура солидуса, а T_l – температура ликвидуса, то следует учитывать образование расплава, имеющего иной состав.

Главный недостаток такого подхода состоит в том, что в многокомпонентных многофазных системах одновременно протекает большое число конкурирующих реакций. Поэтому для ТМ химически реагирующих систем используют компьютерные программы, такие как Terra (МГТУ им. Н.Э. Баумана), HSC Chemistry (Outokumpu Research Oy, Финляндия) и др., которые определяют равновесный состав системы при заданном исходном составе и термодинамическом режиме (изобарно- или изохорно-изотермическом и др.). Для ТМ СВС-процессов применяют специализированную программу THERMO (ИСМАН им. А. Г. Мержанова РАН), которая работает только в адиабатическом, т. е. изобарно-изоэнтальпийном режиме. Все подобные программы основаны на принципе, доказанном Я. Б. Зельдовичем в 1938 году: в замкнутой системе равновесное состояние химической реакции является единственным и определяется энергией Гиббса или Гельмгольца. Эти

программы выполняют поиск минимума энергии Гиббса с использованием термодинамических баз данных (ТБД), основанных на справочниках, и определяют состав системы, соответствующий этому условию.

Отметим, что результат расчета сильно зависит от достоверности ТД данных. Однако основной недостаток такого метода состоит в том, что в ТБД входят только стехиометрические соединения, в то время как при СВС часто образуются твердые и жидкие фазы с широкой областью гомогенности, ТД характеристики которых сильно зависят от состава.

Поэтому в данной работе для достижения поставленной цели использован CALPHAD-подход (CALculation of PHase Diagrams) [8]. Он воплощен в дорогостоящей коммерческой программе Thermo-Calc, которая применяется для расчета равновесных диаграмм состояния. Отметим, что в ней имеется модуль TCEx22 «Calculating an adiabatic flame temperature» [9] для расчета горения в адиабатических условиях. Но он может использовать лишь одну базу данных SSUB, содержащую термодинамические параметры только стехиометрических соединений – как конденсированных, так и газообразных (аналогично программе Terra). Поэтому применять программу Thermo-Calc для ТМ СВС-процессов, где образуются фазы нестехиометрического состава, невозможно. Это обусловлено тем, что кроме неизвестных значений T_{ad} и мольных долей продуктов, возникают еще дополнительные неизвестные – равновесные составы конденсированных фаз при T_{ad} .

ФОРМУЛИРОВКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

По данным работы [10], где выполнен расчет диаграммы Ti–Al–C, в ней имеются три МАХ-фазы, которые образуются по перитектическим реакциям: Ti_3AlC (P-фаза), Ti_2AlC (H-фаза) и Ti_3AlC_2 (N-фаза). Для расчета адиабатической температуры СВС этих соединений на основе соотношения (1) необходимо описать зависимость их энтальпии от состава. Кроме того, поскольку при T_{ad} возможно существование трехкомпонентного расплава, необходимо знать его ТД характеристики.

В CALPHAD-подходе все фазы рассматриваются как растворы и их энергия Гиббса записывается не на формульную единицу, как в ТД справочниках (например, Ti_5Si_3), а на 1 моль раствора (т. е. $Ti_{5/8}Si_{3/8}$). Для многокомпонентных расплавов и неупорядоченных твердых растворов замещения используется модель регулярного раствора [8]:

$$G_\phi = \sum_i x_i G_i^\phi + H_\phi^{ex} - TS_{id}, \quad (3)$$

$$H_\phi = \sum_i x_i H_i^\phi + H_\phi^{ex}, \quad (4)$$

$$S_{id} = -R \sum_i x_i \ln x_i, \quad (5)$$

$$H_\phi^{ex} = \sum_{i,j,j>i} x_i x_j L_{ij}^\phi + \sum_{i,j,k,k>j>i} x_i x_j x_k L_{ijk}^\phi, \quad i \neq j \neq k, \quad (6)$$

где G_ϕ и H_ϕ – соответственно энергия Гиббса и энтальпия фазы ϕ в расчете на 1 моль раствора, x_i – мольная доля i -го компонента в фазе ϕ , $\sum_i x_i = 1$, G_i^ϕ и H_i^ϕ – соответственно энергия Гиббса и энтальпия i -го компонента в фазовом состоянии ϕ (в данном случае жидком), соответственно, S_{id} – идеальная энтропия смешения, связанная только с хаотичным расположением атомов, H_ϕ^{ex} – избыточная энтальпия смешения, обусловленная химическим взаимодействием компонентов, L_{ij}^ϕ и L_{ijk}^ϕ – соответственно параметры парного ($i-j$) и тройного ($i-j-k$) взаимодействия атомов в фазе ϕ , R – универсальная газовая постоянная.

Концентрационная зависимость параметров L_{ij}^ϕ , входящих в (6), определяется в виде полинома Редлиха – Кистера – Муггиану [8]:

$$L_{ij}^\phi = \sum_n^n L_{ij}^\phi (x_i - x_j)^n, \quad n \geq 0, \quad (7)$$

где n – целое неотрицательное число, ${}^nL_{ij}^\phi$ – коэффициенты парного взаимодействия n -го порядка, которые зависят от температуры.

Параметры тройного взаимодействия, входящие в формулу (6), обычно выражают как

$$L_{ijk}^\phi = {}^0L_{ijk}^\phi + {}^iL_{ijk}^\phi x_i + {}^jL_{ijk}^\phi x_j + {}^kL_{ijk}^\phi x_k, \quad i \neq j \neq k, \quad (8)$$

где величины ${}^0L_{ijk}^\phi$ и ${}^mL_{ijk}^\phi$, $m \equiv i, j, k$, зависят только от температуры.

Зависимости G_i^ϕ от температуры для всех твердых элементов во всех фазовых состояниях, приведены в базе данных SGTE, имеющейся в открытом доступе. Соответствующие энтальпийные члены рассчитывается по фундаментальной формуле:

$$H = G - T(G/T). \quad (9)$$

Параметры L для расплава системы Ti–Al–C имеют следующие значения (в Дж/моль) [10]:

$$\begin{aligned} {}^0L_{AlTi}^I &= -118048 + 41.972T, \quad {}^1L_{AlTi}^I = -23613 + 19.704T, \quad {}^2L_{AlTi}^I = 34757 - 13.844T, \\ {}^0L_{CTi}^I &= 40861.02 - 33.21138T, \quad {}^0L_{AlC}^I = -125409 - 44.4T, \quad {}^0L_{AlCTi}^I = -205000. \end{aligned} \quad (10)$$

Для описания ТД функций интерметаллидов, фаз внедрения и упорядоченных твердых растворов замещения в CALPHAD-подходе используют модель ХиллERTA – Стэффансона. Это модель регулярного раствора для двух или более подрешеток, вставленных одна в другую. Вместо атомных концентраций x_i в ней фигурируют параметры y_i , которые характеризуют долю атомов (*site fractions*) в каждой из подрешеток; для данной подрешетки $\sum_i y_i = 1$. При этом используют так называемую структурную модель, показывающую распределение компонентов по подрешеткам.

В системе Ti–Al–C H -фаза Ti_2AlC состоит из трех подрешеток и ее структурная модель для формульной единицы записывается как $Ti_{2(1-x_C)}Al_{(1-x_C)/3}(C_{y_C}, v_{y_v})_{x_C}$ [10], где v – структурные вакансии (т. е. незанятые места в подрешетке углерода), y_C и y_v – соответственно доли мест в этой подрешетке, занятых атомами С и вакансиями. Поскольку при $y_C = 1$ мольная доля углерода $x_C = 0,25$, то связь между величинами y_C и x_C имеет вид

$$x_C = y_C / (3 + y_C), \quad y_C = 3x_C / (1 - x_C), \quad y_v = 1 - y_C. \quad (11)$$

Тогда на 1 моль раствора структурная модель имеет вид $Ti_{2(1-x_C)}Al_{(1-x_C)/3}(C_{y_C}, v_{y_v})_{x_C}$.

По данным [10], энергия Гиббса и энтальпия в расчете на 1 моль раствора выражаются как

$$\begin{aligned} G_{Ti_2AlC} &= [y_C G_{Ti:Al:C} + y_v G_{Ti:Al:v} + G_{ex} + RT(y_C \ln y_C + y_v \ln y_v)](1 - x_C)/3, \\ H_{Ti_2AlC} &= (y_C H_{Ti:Al:C} + y_v H_{Ti:Al:v} + H_{ex})(1 - x_C)/3, \\ G_{ex} &= y_C y_v L_{Ti:Al:C,v}, \end{aligned} \quad (12)$$

где значения параметров таковы [10] (в Дж/моль):

$$\begin{aligned} G_{Ti:Al:C} &= -298000 + 524T - 89.17 \ln T - 0.00893T^2 + 483400/T, \\ G_{Ti:Al:v} &= 2G_{Ti}^{hcp} + G_{Al}^{fcc} - 67500, \\ L_{Ti:Al:C,v} &= 11600 + 8.7T, \end{aligned} \quad (13)$$

где G_{Ti}^{hcp} и G_{Al}^{fcc} – энергия Гиббса титана с ГПУ (*hcp*) и алюминия с ГЦК (*fcc*) решеткой, соответственно, которые имеются в базе данных SGTE.

Здесь, как принято в CALPHAD-подходе, знак «:» разделяет подрешетки, а знак «,» разделяет частицы (*species*) в одной подрешетке. Параметры $G_{Ti:Al:C}$ и $G_{Ti:Al:v}$ относятся к

ситуациям, когда третья подрешетка содержит только атомы С или только вакансии.

Энтальпийные члены $H_{Ti:Al:C}$ и $H_{Ti:Al:v}$ определяются из (13) с помощью выражения (9).

Для N -фазы Ti_3AlC_2 структурная модель для формульной единицы записывается как $Ti_{3(1-x_C)/4}Al_{(1-x_C)/4}(C_{y_C}, v_{y_v})_{x_C}$ [10]. Тогда на 1 моль раствора она имеет вид $Ti_{3(1-x_C)/4}Al_{(1-x_C)/4}(C_{y_C}, v_{y_v})_{x_C}$, поскольку величины x_C и y_C связаны соотношением

$$x_C = y_C / (2 + y_C), y_C = 2x_C / (1 - x_C), y_v = 1 - y_C. \quad (14)$$

Энергия Гиббса и энтальпия этой фазы в расчете на 1 моль раствора имеют вид

$$\begin{aligned} G_{Ti_3AlC_2} &= [y_C G_{Ti:Al:C} + y_v G_{Ti:Al:v} + G_{ex} + RT(y_C \ln y_C + y_v \ln y_v)](1 - x_C)/4, \\ H_{Ti_3AlC_2} &= (y_C H_{Ti:Al:C} + y_v H_{Ti:Al:v} + H_{ex})(1 - x_C)/4, \\ G_{ex} &= y_C y_v L_{Ti:Al:C,v}, \end{aligned} \quad (15)$$

где параметры имеют следующие значения [10] (в Дж/моль):

$$\begin{aligned} G_{Ti:Al:C} &= -465000 + 763.3T - 131.5T \ln T - 0.012T^2 + 1014700/T, \\ G_{Ti:Al:v} &= 3G_{Ti}^{hcp} + G_{Al}^{fcc} - 50000, \\ L_{Ti:Al:C,v} &= 27000. \end{aligned} \quad (16)$$

Для P -фазы Ti_3AlC структурная модель на формульную единицу имеет вид $Ti_3(Al_{y'_{Al}}, Ti_{y'_{Ti}})_1(C_{y''_C}, v_{y''_v})_{x_C}$ [10], где параметры y' относятся к первой подрешетке, содержащей Al и Ti, а y'' – ко второй подрешетке, содержащей атомы С и вакансии v . Связи между мольными долями компонентов и степенью занятости узлов запишутся как

$$\begin{aligned} x_C &= y''_C / (4 + y''_C), y''_C = 4x_C / (1 - x_C), y''_v = 1 - y''_C, \\ x_{Al} &= y'_{Al} / (4 + y''_C), y'_{Al} = 4x_{Al} / (1 - x_C), y'_{Ti} = 1 - y'_{Al}. \end{aligned} \quad (17)$$

Тогда на 1 моль раствора структурная модель P -фазы имеет вид

$$\begin{aligned} Ti_{3(1-x_C)/4}(Al_{y'_{Al}}, Ti_{y'_{Ti}})_{x_{Al}}(C_{y''_C}, v_{y''_v})_{x_C} \text{ и ее ТД функции выражаются как} \\ G_{Ti_3AlC} &= [y'_{Al} y''_C G_{Ti:Al:C} + y'_{Al} y''_v G_{Ti:Al:v} + y'_{Ti} y''_C G_{Ti:Ti:C} + y'_{Ti} y''_v G_{Ti:Ti:v} + G_{ex} + \\ &+ RT(y'_{Al} \ln y'_{Al} + y'_{Ti} \ln y'_{Ti} + y''_C \ln y''_C + y''_v \ln y''_v)](1 - x_C)/4, \\ H_{Ti_3AlC} &= (y'_{Al} y''_C H_{Ti:Al:C} + y'_{Al} y''_v H_{Ti:Al:v} + y'_{Ti} y''_C H_{Ti:Ti:C} + y'_{Ti} y''_v H_{Ti:Ti:v} + H_{ex})(1 - x_C)/4, \\ G_{ex} &= y'_{Al} y''_C y''_v L_{Ti:Al:C,v} + y'_{Al} y'_{Ti} y''_C L_{Ti:Al,Ti:C}. \end{aligned} \quad (18)$$

Параметры в выражении (18) имеют следующие значения [10] (в Дж/моль):

$$\begin{aligned} G_{Ti:Al:C} &= -313700 + 611.5T - 107.8T \ln T - 0.01347T^2 + 527900/T, \\ G_{Ti:Al:v} &= -100000 + 611.5T - 107.8T \ln T - 0.01347T^2 + 527900/T, \\ G_{Ti:Ti:C} &= 4G_{Ti}^{hcp} + G_C^{gr} + 25000, G_{Ti:Ti:v} = 4G_{Ti}^{hcp} + 20000, \\ L_{Ti:Al:C,v} &= 4000, L_{Ti:Al,Ti:C} = -310000 + 67T. \end{aligned} \quad (19)$$

где G_C^{gr} – энергия Гиббса углерода в форме графита.

Поскольку в перитектических реакция образования фаз H - Ti_2AlC и P - Ti_3AlC участвует фаза TiC , необходимо использовать ее ТД характеристики [11]. Ее структурная модель имеет вид $(Ti)_1(C_{y'_C}, v_{y'_v})_1$, связь между x_C и y'_C выражается как $y'_C = x_C / (1 - x_C)$, и термодинамические функции на 1 моль раствора, т. е. на формульную единицу $(Ti)_{1-x_C}(C_{y'_C}, v_{y'_v})_{x_C}$, записываются в следующем виде:

$$\begin{aligned} G_{TiC} &= [y'_C G_{Ti:C} + y'_v G_{Ti:v} + G_{ex} + RT(y'_C \ln y'_C + y'_v \ln y'_v)](1 - x_C), \\ H_{TiC} &= (y'_C H_{Ti:C} + y'_v H_{Ti:v} + H_{ex})(1 - x_C), \\ G_{ex} &= y'_C y'_v L_{Ti:C,v}, L_{Ti:C,v} = {}^0L_{Ti:C,v} + {}^1L_{Ti:C,v}(y'_C - y'_v), \end{aligned} \quad (20)$$

$$\text{где } G_{TiC} = H_{Ti}^{SER} + H_C^{SER} - 194244.0 + 264.40T - 42.248T \ln T - 4.4617 \times 10^{-3} T^2 + 31263/T + 6.96 \times 10^9 T^{-3},$$

$$G_{TiV} = G_{Ti}^{hcp} + 6000 - 0.1T, {}^0L_{TiC,V} = -40219.8 - 18.250T, {}^1L_{TiC,V} = -108521 + 12.735T. \quad (21)$$

Здесь H_i^{SER} , $i \equiv Ti, C$ – так называемая «standard element reference» по данным SGTE, G_{TiC} и G_{TiV} – соответственно энергия Гиббса для случаев, когда подрешетка углерода содержит только атомы C и только вакансии v; соответствующие энтальпийные члены H_{TiC} и H_{TiV} рассчитываются с использованием формулы (9).

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оценка адиабатических температур образования МАХ-фаз системы Ti–Al–C.

Уравнение для определения значения T_{ad} для ситуации, когда образуется только одна МАХ-фаза, записывается как

$$x_{Al}^i H_{Al}(T_0) + x_C^i H_C(T_0) + x_{Ti}^i H_{Ti}(T_0) = H_\phi(T_{ad}), \quad (20)$$

где x_k^i – исходное содержание k -го компонента, $k \equiv Al, C, Ti$, $\sum_i x_k^i = 1$, $T_0 = 298$ К – начальная температура, $H_k(T_0)$ – энтальпия k -го элемента при T_0 , $H_j(T_{ad})$ – энтальпия фазы ϕ при адиабатической температуре, $\phi \equiv Ti_2AlC, Ti_3AlC_2, Ti_3AlC$.

Расчеты по формуле (20) показали, что для N -фазы Ti_3AlC_2 адиабатическая температура СВС $T_{ad} = 1716,1$ К, что ниже ее температуры перитектического плавления $T_{per}(Ti_3AlC_2) = 2013$ К [10] и $T_m(Ti) = 1941$ К, но выше чем $T_m(Al) = 933$ К. СВС-реакции обычно начинаются с образования расплава на основе наиболее легкоплавкого компонента (здесь Al), растворения в нем других реагентов с последующим выделением продуктов из многокомпонентного расплава [5]. В данном случае возможно появление промежуточных продуктов (в частности, TiC как наиболее экзотермичной фазы) и их последующее взаимодействие с расплавом, т. е. путь реакции может не полностью следовать равновесной диаграмме. В связи с этим при СВС для получения этой фазы необходима теплоизоляция и подогрев образца, чтобы увеличить время пребывания системы при высоких температурах и замедлить скорость охлаждения, обеспечив тем самым условия для более полного протекания реакции образования целевого продукта.

Для P -фазы Ti_3AlC получено значение $T_{ad} = 2382,6$ К. Это выше ее температуры перитектического плавления $T_{per}(Ti_3AlC) = 1907$ К [10]. Для H -фазы Ti_2AlC расчет дает величину $T_{ad} = 2752,3$ К, что превышает ее температуру перитектического плавления $T_{per}(Ti_2AlC) = 1962$ К [10]. В обоих случаях при T_{ad} точки, соответствующие составу фаз P и H , лежат в двухфазной области «расплав + карбид титана».

Поэтому для точного расчета значений T_{ad} фаз Ti_3AlC и Ti_2AlC необходимо учесть перитектические превращения: $L + TiC \rightarrow P-Ti_3AlC$ и $L + TiC + N-Ti_3AlC_2 \rightarrow H-Ti_2AlC$, где L означает жидкую фазу.

Уравнение баланса энтальпии для перитектической реакции $L + TiC \rightarrow P-Ti_3AlC$ в состоянии равновесия при $T_{per}(Ti_3AlC)$ запишется как

$$x_{Al}^i H_{Al}(T_0) + x_C^i H_C(T_0) + x_{Ti}^i H_{Ti}(T_0) = X_L H_L(x_{Al}^{0,L}, x_C^{0,L}, T_{per}) +$$

$$+ X_{TiC} H_{TiC}(x_C^{0,TiC}, T_{per}) + X_P H_P(x_{Al}^{0,P}, x_C^{0,P}, T_{per}), \quad (21)$$

где $x_i^{0,j}$ – равновесное содержание элемента i в фазе j при T_{per} ($i \equiv Al, C, Ti$), $\sum_i x_i^{0,j} = 1$, X_j – мольная доля фазы j в равновесии при этой температуре, $j \equiv L, P, TiC$, $\sum_j X_j = 1$.

Равновесные составы фаз $P-Ti_3AlC$, расплава L и нестехиометрического карбида титана при перитектической температуре $T_{per}(Ti_3AlC) = 1907$ К приведены в работе [10] (ат. доли): $x_{Al}^{0,L} = 0,319$, $x_C^{0,L} = 0,016$, $x_C^{0,TiC} = 0,359$, $x_{Al}^{0,P} = 0,212$, $x_C^{0,P} = 0,13$.

Уравнение (21) решали численно с учетом баланса массы всех элементов. Расчет

показал, что при перитектической температуре $T_{per}(Ti_3AlC)$ P -фаза отсутствует и имеются только расплав L и карбид титана в следующих количествах (мольн. %): $X_L = 46,9$ % и $X_{TiC} = 53,1$ %. Это означает, что энтальпии системы с исходным составом, соответствующим фазе $P-Ti_3AlC$, достаточно для ее полного растворения по перитектической реакции при $T_{per} = 1907$ К. Следовательно, эта величина и является адиабатической температурой СВС для данной фазы: $T_{ad} = T_{per}(Ti_3AlC) = 1907$ К. Таким образом, фаза $P-Ti_3AlC$ образуется по указанной перитектической реакции, и для ее полного протекания необходимо медленное остывание высокотемпературного продукта ($L + TiC$), образовавшегося при экзотермическом взаимодействии исходных компонентов в волне СВС.

Для перитектической реакции $L + TiC + N-Ti_3AlC_2 \rightarrow H-Ti_2AlC$ баланс энтальпии при $T_{per}(Ti_2AlC)$ запишется аналогично уравнению (21):

$$x_{Al}^i H_{Al}(T_0) + x_C^i H_C(T_0) + x_{Ti}^i H_{Ti}(T_0) = X_L H_L(x_{Al}^{0L}, x_C^{0L}, T_{per}) + \\ + X_{TiC} H_{TiC}(x_C^{0TiC}, T_{per}) + X_N H_P(x_{Al}^{0N}, x_C^{0N}, T_{per}) + X_H H_H(x_{Al}^{0H}, x_C^{0H}, T_{per}). \quad (22)$$

Равновесные составы фаз при $T_{per}(Ti_2AlC) = 1962$ К, входящие в уравнение (22), таковы (ат. доли): $x_{Al}^{0L} = 0,576$, $x_C^{0L} = 0,013$, $x_C^{0TiC} = 0,319$, $x_{Al}^{0N} = 0,169$, $x_C^{0N} = 0,322$, $x_{Al}^{0H} = 0,253$, $x_C^{0H} = 0,240$ [10]. Численное решение уравнения (22) с учетом баланса массы всех элементов (Al, C и Ti) показало, что в равновесии находятся только расплав L , фаза $N-Ti_3AlC_2$ и карбид титана при следующем их содержании (мольн. %): $X_L = 37,71$ %, $X_N = 19,41$ % и $X_{TiC} = 42,88$ %. Таким образом, при СВС-реакции в шихте, исходный состав которой соответствует $H-Ti_2AlC$, энтальпии системы достаточно для полного расплавления H -фазы при $T_{per}(Ti_2AlC) = 1962$ К. Следовательно, это и есть адиабатическая температура для данного состава, и МАХ-фаза $H-Ti_2AlC$ будет формироваться при остывании по этой перитектической реакции. Для ее полного протекания необходимо обеспечить медленное охлаждение после СВС путем использования теплоизоляции образца.

Сравнение с расчетными и экспериментальными результатами других авторов.

В работе [12] был выполнен ТД расчет адиабатической температуры СВС для МАХ-фазы $H-Ti_2AlC$ по традиционному методу (формулы (1), (2)). При этом использованы термодинамические характеристики этой фазы, взятые из других работ: энтальпия образования $\Delta H_{298}^0 = -64,59$ кДж/ат = $-258,36$ кДж/моль [13] и температурная зависимость теплоемкости $c_p = 58,10 + 0,10T - 7 \times 10^{-5} T^2 + 1,80 \times 10^{-8} T^3$ Дж/(моль×К) при $T = 300-1600$ К [14]. В расчете принимали, что, по данным дифференциального термического анализа (ДТА) этой фазы, синтезированной методом СВС, ее температура плавления составляла $T_m = 1570$ °С (1843 К), а энтальпия плавления $DH_m = 29,6$ кДж/моль [12].

Несмотря на то, что авторы работы [12] ссылаются на статью [15], в которой указано, что фаза $H-Ti_2AlC$ плавится неконгруэнтно, т. е. разлагается при точке плавления, в расчете было неявно принято конгруэнтное плавление и получено $T_{ad} = 2368$ К. По сравнению с нашим результатом, полученным на основе CALPHAD-подхода, это значение завышено на 400 К. Это связано с тем, что в [12] не учитывалось перитектическая реакция для данной фазы. Согласно равновесной диаграмме Ti–Al–C [10], полученная в работе [12] величина T_{ad} для этой фазы лежит в двухфазной области «расплав + карбид титана», т. е. расчет [12] – некорректен.

Отметим, что при синтезе фазы $H-Ti_2AlC$ (т. е. при мольном соотношении Ti:Al:C = 2:1:1) в режиме теплового взрыва экспериментально установлено [16], что после смешивания реагентов в обычной мельнице экспериментальная температура СВС составляла 1700–1810 °С, т. е. 1973–2073 К (последнее значение – для относительной плотности исходного образца 50 %). Это несколько выше расчетного значения, полученного в данной работе ($T_{ad} = 1962$ К), однако в продуктах наряду с H -фазой присутствовало суще-

ственное количество более экзотермичной фазы – карбида титана [16]. Но при размоле реагентов в планетарной мельнице и относительной плотности спрессованного образца 60 % продукт почти полностью состоял из целевой фазы $H\text{-Ti}_2\text{AlC}$, а максимальная температура СВС достигала 1685 °С (1958 К), что близко к расчетному значению.

При СВС для исходного состава, соответствующего фазе $N\text{-Ti}_3\text{AlC}_2$, в режиме теплового взрыва максимальная температура составляла около 1750 °С (2023 К), что близко к $T_{\text{per}}(\text{Ti}_3\text{AlC}_2) = 2013 \text{ К}$, но в конечном продукте наблюдалось большое количество TiC [17], т. е. реакция образования целевого продукта протекала не полностью. На основании экспериментальных исследований авторы [17] пришли к заключению о том, что конечный продукт формируется при остывании за счет растворения образовавшейся ранее тугоплавкой фазы TiC в расплаве Al-Ti и выделения пластинчатых зерен Ti_3AlC_2 . Такой механизм согласуется с выводом, сделанным выше на основании термодинамических расчетов.

Поэтому при оценке T_{ad} по традиционному методу (формулы (1) и (2)) необходимо сравнивать результат с диаграммой состояния соответствующей системы. В противном случае для неконгруэнтно плавящихся соединений можно получить некорректный результат. Таким образом, предложенный в данной работе метод, основанный на *CALPHAD*-подходе, является физически более строгим.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием *CALPHAD*-подхода, модели регулярного раствора для расплава и модели Хиллерт – Стэффансона для всех соединений разработан физически корректный метод расчета адиабатической температуры горения при СВС *MAX*-фаз системы Ti-Al-C . Показано, что для фазы $H\text{-Ti}_2\text{AlC}$ рассчитанное значение адиабатической температуры СВС согласуется с экспериментальными данными [16].

Установлено, что для фазы $N\text{-Ti}_3\text{AlC}_2$ $T_{\text{ad}} = 1716,1 \text{ К}$, что ниже ее температуры перитектического плавления (2013 К), а для фаз $P\text{-Ti}_3\text{AlC}$ и $H\text{-Ti}_2\text{AlC}$ величина T_{ad} близка к их температуре перитектического плавления (1907 и 1962 К, соответственно). Поскольку последние образуются по перитектическим реакциям при остывании после прохождения волны СВС, для увеличения выхода целевого продукта можно рекомендовать использовать теплоизоляцию образца для его медленного охлаждения. Фаза $N\text{-Ti}_3\text{AlC}_2$ имеет невысокое значение T_{ad} (1716,1 К = 1443,1 °С), потому для ее получения методом СВС можно рекомендовать подогрев исходной шихты на 200–300 °С, чтобы внести дополнительную энтальпию в зону реакции но не вызвать взаимодействие реагентов до начала СВС-процесса, и теплоизолировать образец.

Показано, что использование термодинамических расчетов позволяет сделать заключение о возможном механизме формирования фаз при СВС и сократить объем экспериментальных исследований. Также показано, что использование традиционного подхода при оценке T_{ad} для неконгруэнтно плавящихся соединений может дать физически некорректный (завышенный) результат, как, например, полученный в работе [12] для фазы $H\text{-Ti}_2\text{AlC}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Barsoum, M. W. *MAX Phases: Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides* / M. W. Barsoum. – Weinheim, Germany : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2013. – 421 p.
2. Barsoum, M. The elastic and mechanical properties of the MAX Phases / M. Barsoum, M. Radovic // *Annual Review of Materials Research*. – 2011. – Vol. 41. – Pp. 1–33.
3. Layered ternary MAX phases and their MX particulate derivative reinforced metal matrix composite: A review / W. Hu [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 856. – P. 157313.
4. Sintering of MAX-phase materials by spark plasma and other methods / J. Lyu [et al.] // *Journal of Materials Science*. – 2021. – Vol. 56, no. 3. – Pp. 1980–2015.

5. Rogachev, A. S. *Combustion for Material Synthesis* / A. S. Rogachev, A. S. Mukasyan. – Boca Raton, FL : CRC Press, 2015. – 422 p.
6. Aydinyan, S. Combustion synthesis of MAX Phases: Microstructure and properties inherited from the processing pathway / S. Aydinyan // *Crystals*. – 2023. – Vol. 13. – P. 1143.
7. Binnewies, M. *Thermochemical Data of Elements and Compounds* / M. Binnewies, E. Milke. – Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002. – 928 p.
8. Saunders, N. *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide* / N. Saunders, A. P. Miodownik. – New York, NY : Elsevier Science Ltd., 1998. – 479 p.
9. *Thermo-Calc Documentation Set*. – Solna, Sweden : Thermo-Calc Software AB, 2019. – 1231 p.
10. Thermodynamic description of the Al–C–Ti system / V. T. Witusiewicz [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 623. – Pp. 480–496.
11. Frisk, K. A revised thermodynamic description of the Ti–C system / K. Frisk // *Calphad*. – 2003. – Vol. 27, no. 4. – Pp. 367–373.
12. Thomas, T. Thermodynamic predictions for the manufacture of Ti_2AlC MAX-phase ceramic by combustion synthesis / T. Thomas, C. R. Bowen // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 602. – Pp. 72–77.
13. Duong, T. Ab-initio approach to the electronic, structural, elastic, and finite-temperature thermodynamic properties of Ti_2AX (A=Al or Ga and X=C or N) / T. Duong, S. Gibbons, R. Kinra, R. Arroyave // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – Vol. 110, no. 9. – P. 093504.
14. Barsoum, M. W. Thermal and electrical properties of Nb_2AlC , $(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{AlC}$ and Ti_2AlC / M. W. Barsoum, I. Salama, F. Aldinger // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2002. – Vol. 33, no. 9. – Pp. 2779–2779.
15. Pietzka, M. A. Summary of constitutional data on the aluminum – carbon – titanium system / M. A. Pietzka, J. C. Schuster // *Journal of Phase Equilibria*. – 1994. – Vol. 15, no. 4. – Pp. 392–400.
16. Formation mechanism of Ti_2AlC under the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) mode / S. Hashimoto [et al.] // *Materials Research Bulletin*. – 2012. – Vol. 47, no. 5. – Pp. 1164–1168.
17. Combustion synthesis of ternary carbide Ti_3AlC_2 in the Ti–Al–C system / Z. Ge [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2003. – Vol. 23, no. 3. – Pp. 567–574.

REFERENCES

1. Barsoum M. W. *MAX Phases: Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides*. Weinheim, Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2013, 421 p.
2. Barsoum M., Radovic M. The elastic and mechanical properties of the MAX Phases. *Annual Review of Materials Research*, 2011, vol. 41, pp. 1–33.
3. Hu W., Huang Z., Wang Y., Li X., Zhai H., Zhou Y., Chen L. Layered ternary MAX phases and their MX particulate derivative reinforced metal matrix composite: A review. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, vol. 856, p. 157313.
4. Lyu J., Kashkarov B., Travitzky N., Syrtanov M. S., Lider A. M. Sintering of MAX-phase materials by spark plasma and other methods. *Journal of Materials Science*, 2021, vol. 56, no. 3, pp. 1980–2015.
5. Rogachev A. S., Mukasyan A. S. *Combustion for Material Synthesis*. Boca Raton, FL, CRC Press, 2015, 422 p.
6. Aydinyan S. Combustion synthesis of MAX Phases: Microstructure and properties inherited from the processing pathway. *Crystals*, 2023, vol. 13, p. 1143.
7. Binnewies M., Milke E. *Thermochemical Data of Elements and Compounds*. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002, 928 p.
8. Saunders N., Miodownik A. P. *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide*. New York, NY, Elsevier Science Ltd., 1998, 479 p.
9. *Thermo-Calc Documentation Set*. Solna, Sweden, Thermo-Calc Software AB, 2019, 1231 p.
10. Witusiewicz V. T., Hallstedt B., Bondar A. A., Hecht U., Sleptsov S. V., Velikanova T. Ya. Thermodynamic description of the Al–C–Ti system. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 623, pp. 480–496.
11. Frisk K. A revised thermodynamic description of the Ti–C system. *Calphad*, 2003, vol. 27, no. 4, pp. 367–373.
12. Thomas T., Bowen C. R. Thermodynamic predictions for the manufacture of Ti_2AlC MAX-phase ceramic by combustion synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, vol. 602, pp. 72–77.

13. Duong T., Gibbons S., Kinra R., Arroyave R. Ab-initio approach to the electronic, structural, elastic, and finite-temperature thermodynamic properties of Ti_2AX ($A=Al$ or Ga and $X=C$ or N). *Journal of Applied Physics*, 2011, vol. 110, no. 9, p. 093504.
14. Barsoum M. W., Salama I., Aldinger F. Thermal and electrical properties of Nb_2AlC , $(Ti, Nb)_2AlC$ and Ti_2AlC . *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2002, vol. 33, no. 9, pp. 2779–2779.
15. Pietzka M. A., Schuster J. C. Summary of constitutional data on the aluminum – carbon – titanium system. *Journal of Phase Equilibria*, 1994, vol. 15, no. 4, pp. 392–400.
16. Hashimoto S., Nishina N., Hirao K., Zhou Y., Hyuga H., Honda S., Iwamoto Y. Formation mechanism of Ti_2AlC under the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) mode. *Materials Research Bulletin*, 2012, vol. 47, no. 5, pp. 1164–1168.
17. Ge Z., Chen K., Guo J., Zhou H., Ferreira J. M. F. Combustion synthesis of ternary carbide Ti_3AlC_2 in the $Ti-Al-C$ system. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, vol. 23, no. 3, pp. 567–574.

Статья поступила в редакцию 12.05.2025 г.

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ СВЕРХТВЕРДЫЕ ПОКРЫТИЯ

¹Н. М. Чекан, ¹И. П. Акула, ²Е. В. Овчинников,
²А. А. Адамчик, ²Д. В. Белоусов

¹Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси,
г. Минск, Республика Беларусь

²Гродненский государственный университет имени Янки Купалы
г. Гродно, Республика Беларусь

Применение композиционных покрытий позволяет существенно изменить эксплуатационные характеристики базовых твердых или сверхтвердых покрытий за счет создания на поверхности органических покрытий с отличными свойствами от основного покрытия. В работе проведены исследования по изучению физико-механических характеристик наноконпозиционных вакуумных покрытий, созданных на металлических субстратах. Основными параметрами, определяющими их физико-механические характеристики, являются химический состав и технология формирования данных тонкослойных слоев. Формирование данных наноконпозиционных покрытий достигалось совмещением технологий вакуумного нанесения покрытий с последующей обработкой в растворе фторсодержащего олигомера с процентным содержанием олигомера до 2 мас. %. В качестве базового покрытия использовали вакуумные покрытия на основе алтинов, для модифицирования применяли фторсодержащие олигомеры со структурной формулой R_f-R_f , где R_f – фторсодержащий радикал, R_f – функциональная группа -COOH. В ходе проведенных исследований установлено эквидистантное расположение слоев фторсодержащих соединений относительно покрытий алтинов. Модифицирование покрытий AlTiN, фторсодержащими олигомерами приводит в общем случае к увеличению значений микротвердости на 12–17 % и снижению коэффициента трения в 1,4–2 раза. Данный эффект обусловлен хемосорбционным взаимодействием фторсодержащих покрытий с субстратом на основе алтинов, залечиванием микро- и нанодфектов в поверхностных слоях соединений AlTiN.

Ключевые слова: вакуум, технология, наночастицы, покрытие, микротвердость, алтины, фторсодержащие олигомеры

FLUORINE-CONTAINING SUPERHARD COATINGS

¹N. M. Chekan, ¹I. P. Akula, ²Y. V. Auchynnikau,
²A. A. Adamchik, ²D. V. Beloysov

¹Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Republic of Belarus

The use of composite coatings allows to significantly change the operational characteristics of basic hard or superhard coatings due to the creation of organic coatings on the surface with properties different from the main coating. The work contains studies on the study of the physical and mechanical characteristics of nanocomposite vacuum coatings created on metal substrates. The main parameters determining the physical and mechanical characteristics of these coatings are the chemical composition and the technology of forming these thin-layer layers. The formation of these nanocomposite coatings was achieved by combining the technologies of vacuum application of coatings with subsequent treatment in a solution of a fluorine-containing oligomer with an oligomer percentage content of up to 2 wt. %. Vacuum coatings based on altines were used as a base coating, fluorine-containing oligomers with the structural formula $Rf-R1$ were used for modification, where Rf is a fluorine-containing radical, $R1$ is a functional group $-COOH$. In the course of the conducted studies, it was established that the equidistant arrangement of layers of fluorine-containing compounds relative to the coatings of AlTiN. Modification of AlTiN coatings with fluorine-containing oligomers generally leads to an increase in microhardness values by 12–17 % and a decrease in the friction coefficient by 1.4–2 times. This effect is due to the chemisorption interaction of fluorine-containing coatings with a substrate based on AlTiN, healing of micro- and nanodefects in the surface layers of AlTiN compounds.

Keywords: vacuum, technology, nanoparticles, coating, microhardness, altins, fluorine-containing oligomers

e-mail: ovchin_1967@mail.ru

ВВЕДЕНИЕ

Нитриды переходных металлов (TMN), представляют достаточно широкий класс материалов с уникальными свойствами, что привлекает для их изучения большое количество исследователей и инженеров. Особый интерес представляют тонкие пленки на основе нитрида титана (TiN), модифицированные добавлением нитрида алюминия (AlN), образующие соединения типа $Al_xTi_{1-x}N$. Эти легированные нитриды обладают высокими физико-механическими и трибологическими характеристиками, превосходящими многие традиционные покрытия и материалы (TiN, Ti5K6, ZrN, BK20 и т. п.). Основные достоинства данных покрытий: большая механическая твердость, износостойкость, высокая температура плавления, обеспечивающая стабильность технических характеристик модифицированных изделий при повышенных температурах эксплуатации, а также хорошая термодинамическая стабильность и стойкость к окислению даже при эксплуатации данных покрытий в агрессивных средах. Именно эти свойства обуславливают широкое применение тонких пленок $Al_xTi_{1-x}N$ в качестве защитных покрытий, значительно увеличивающих срок службы различных инструментов, в первую очередь, режущего инструмента, и обеспечивающих эффективную защиту от коррозии. В промышленной практике для нанесения поликристаллических тонких пленок $Al_xTi_{1-x}N$ на твердую подложку, такую как поверхность режущего инструмента, широко применяются методы физического осаждения из паровой фазы (PVD), включая магнетронное распыление и катодное дуговое испарение. Альтернативой служат методы химического осаждения из паровой фазы (CVD) [1–7]. Методы PVD, как правило, приводят к образованию пленок с характерной наностолбчатой или нанокристаллической морфологией [3], где кристал-

лографические плоскости ориентированы преимущественно вдоль направления роста, формируя так называемую текстуру. Это явление существенно влияет на макроскопические свойства материала. Процессы PVD являются, по своей сути, неравновесными процессами, использующими для образования покрытий высокоэнергетичные ионы. Это приводит к тому, что сформированные покрытия часто находятся в состоянии значительного остаточного напряжения. Это напряжение, как правило, является сжимающим и играет критически важную роль в определении эксплуатационных характеристик и долговечности покрытий. Величина и характер остаточного напряжения напрямую влияют на поведение пленки под нагрузкой. Во время работы инструмента или детали, на которую нанесено покрытие, к уже имеющемуся внутреннему напряжению добавляется напряжение, создаваемое внешними механическими нагрузками. Если первоначальное остаточное напряжение достаточно велико, суммарное напряжение может превысить предел прочности пленки, что приводит к ее разрушению, вплоть до полного отслаивания от подложки. Это существенный фактор, ограничивающий работоспособность и долговечность инструмента или изделия с покрытием. Поэтому контроль и оптимизация остаточного напряжения в тонких пленках $\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x}\text{N}$ являются критически важными задачами при разработке и производстве таких покрытий. Влияние различных параметров процесса осаждения, таких как мощность распыления, давление газа, температура подложки, состав газовой смеси и др., на величину и характер остаточного напряжения является предметом интенсивных исследований. Высокая температура плавления покрытий на базе соединений $\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x}\text{N}$ позволяет предотвратить их размягчение, деформацию или разрушение при повышенных температурных режимах эксплуатации. Эта температурная характеристика позволяет использовать данные тонкослойные системы в условиях значительных тепловых нагрузок без потери своих механических свойств. Понимание этих взаимосвязей позволяет оптимизировать технологический процесс и создавать покрытия с улучшенными механическими и эксплуатационными характеристиками, максимально увеличивая срок службы инструмента с покрытием и повышая эффективность технологических процессов. Более того, исследования направлены на разработку новых методов модификации структуры и состава покрытий для дальнейшего улучшения их свойств, включая снижение внутреннего напряжения и увеличение сопротивляемости к различным видам нагрузок. Применение фторсодержащих соединений, осаждаемых из газовой среды или раствора позволяет существенно изменить триботехнические и адгезионные характеристики покрытий за счет снижения внутренних напряжений в покрытии [8–10].

Целью данной работы является исследование морфологии, физико-механических характеристик покрытий на основе алтинов, модифицированных фторсодержащими олигомерами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объекта исследований использовали покрытия AlTiN . Нанесение покрытий осуществлялось в вакуумной камере установки типа УВНИПА-1-001, оборудованной катодно-дуговым испарителем с системой электромагнитной фильтрации плазмы, а также ионным источником ИИ-4-0,15. Для удаления тонкого приповерхностного слоя толщиной порядка 100–300 нм, содержащего загрязнения, перед нанесением покрытия образцы подвергались интенсивной обработке высокоэнергетичными ионами аргона. При этом происходит нагрев поверхностей до 450 °С, разрушение окисных пленок и частичное удаление растворенных в металле газов. В качестве подложек использовали сталь марки Р6М5. Режимы формирования покрытий приведены в табл. 1.

Табл. 1

Технологические параметры получения покрытий AlTiN

Параметр	Покрытие							
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8
Давление азота, Па	7,5·10 ⁻³	1,1·10 ⁻²	2,4·10 ⁻²	7,5·10 ⁻³	1,1·10 ⁻²	2,4·10 ⁻²	3,2·10 ⁻²	3,2·10 ⁻²
Напряжение смещения, В	-50	-50	-50	-100	-100	-100	-50	-100

Покрытия на твердых подложках (63–66 HRC) формировали окунанием в суспензии или растворы на основе олигомеров «Фолеокс». Олигомеры «Фолеокс» («Эпилам») представляют собой 1–2 мас. % растворы во фреоне активного компонента с молекулярной массой от 2200 до 5000 ед. и структурной формулой R_f-R_i , где R_f – фторсодержащий радикал, R_i – функциональная группа (-ОН, -СООН, -NH₂, -CF₃). Для модифицирования применяли «Фолеокс» марки Ф-1 (R_f -СООН).

Поверхность подложек из стали подвергалась шлифовке и полировке до чистоты не ниже 8–10 класса, что соответствует значениям R_a в области от 0,63 до 0,16 мкм. Для измерения микротвердости покрытий, сформированных на металлах, использовали микротвердомер НВММТ-Х7. На индентор прикладывалась нагрузка от 1 и 30 Н, с постепенным возрастанием значений. Длина царапины составляла 10 мм. Триботехнические исследования проводили на машине трения типа FT-2. Испытания проводили при нормальной нагрузке на образец до 30 Н, линейной скорости скольжения 0,036 м/с, температуре поверхности стали (20 ± 5) °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Среди основных преимуществ, которые имеют покрытия на основе алтинов перед классическими материалами на основе карбида титана, нитрида циркония можно отметить хорошую стойкость к окислению, более высокую микротвёрдость и сохранение исходных физико-механических характеристик покрытий при воздействии высоких температур. В ряде исследований показано, что при формировании термостойких покрытий, содержащих в своём составе алюминий (Al), возможно образование соединений на основе оксида алюминия [5]. Данный защитный слой позволяет существенно снизить скорость окисления покрытия и резко увеличить адгезионное взаимодействие между вакуумным покрытием и металлической подложкой, что обуславливает высокие эксплуатационные характеристики модифицированных изделий. Проведенные исследования, направленные на изучение профиля формируемых покрытий, технологические параметры получения которых представлены в табл. 1, показали, что данные поверхностные слои имеют существенные дефекты (рис. 1–2). Обнаружены поры в покрытиях (рис. 2), в которых могут находиться наноразмерные объекты различного габитуса. При создании покрытия на основе алтинов, в процессе его формирования происходит изменение морфологии, зависящее от режима создания антифрикционных, антиадгезионных и термостойких слоев. Поверхностные слои (слои, находящиеся на границе раздела двух фаз и свойства которых отличны от свойств основы) покрытия образуются при давлении газа в камере менее 10⁻³ Па, они эквидистантно расположены относительно подложки и имеют глобулярные фазы, отличающиеся геометрическими размерами относительно друг друга (рис. 2). В матрице покрытия находятся глобулярная фаза и ее части, отличающиеся по размеру относительно друг друга (рис. 1–2). Исходя из изменения значения потенциала смещения на подложке, происходит увеличение размеров глобулярных фаз и их концентрации в покрытии. Наблюдается процесс коалесценции

глобул, в результате которого образуются объекты с фрактальной структурой, которые содержат глобулярные фазы (рис. 2б, в). При увеличении давления в вакуумной камере, превышающего значение $1,1 \cdot 10^{-2}$ Па, происходит увеличение концентрации глобулярных включений и образование структуры покрытия, отличной от структуры подложки. На протяжении дальнейшего возрастания значений давления реакционного газа в камере (до $2,4 \cdot 10^{-2}$ Па) происходит увеличение интенсивности процесса коалесценции глобулярных включений с увеличением их концентрации.

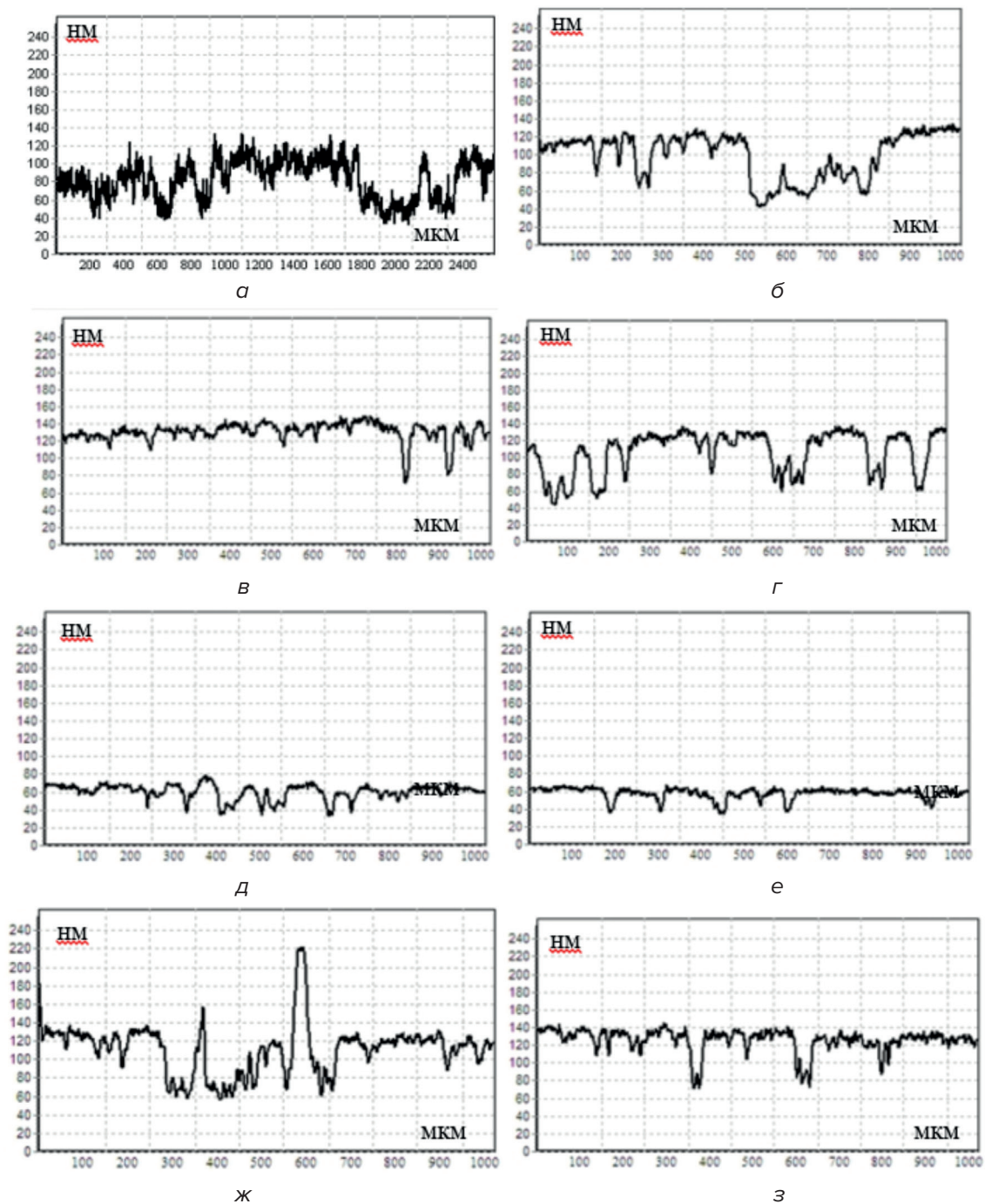


Рис. 1. Топография поверхности покрытия AlTiN:

а – исходный образец; б – № 2 (табл. 1); в – № 3 (табл. 1); г – № 7 (табл. 1); д – № 4 (табл. 1); е – № 5 (табл. 1); ж – № 6 (табл. 1); з – № 8 (табл. 1)

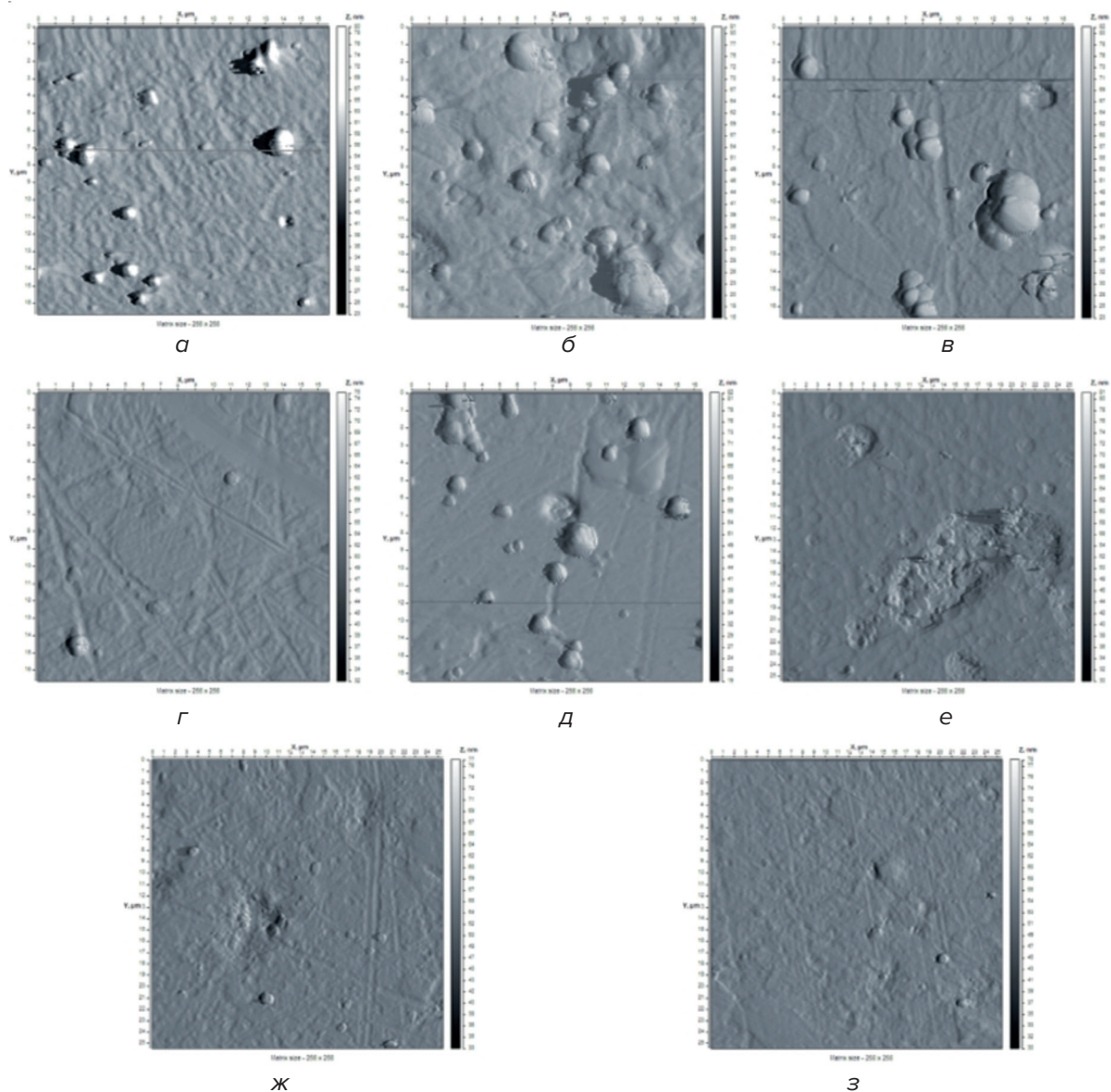


Рис. 2. Морфология поверхностей покрытий AlTiN, сформированных при различных технологических режимах:
 а – покрытие № 1; б – покрытие № 2; в – покрытие № 3; г – покрытие № 7;
 д – покрытие № 4; е – покрытие № 5; ж – покрытие № 6; з – покрытие № 8 (табл. 1).
 Поле сканирования 24×24 мкм

Формирование покрытий на основе фторсодержащих олигомеров на поверхности вакуумных слоев алтинов позволяет закрыть исходный рельеф и получить более сглаженную поверхность по сравнению с покрытиями алтинов (рис. 3).

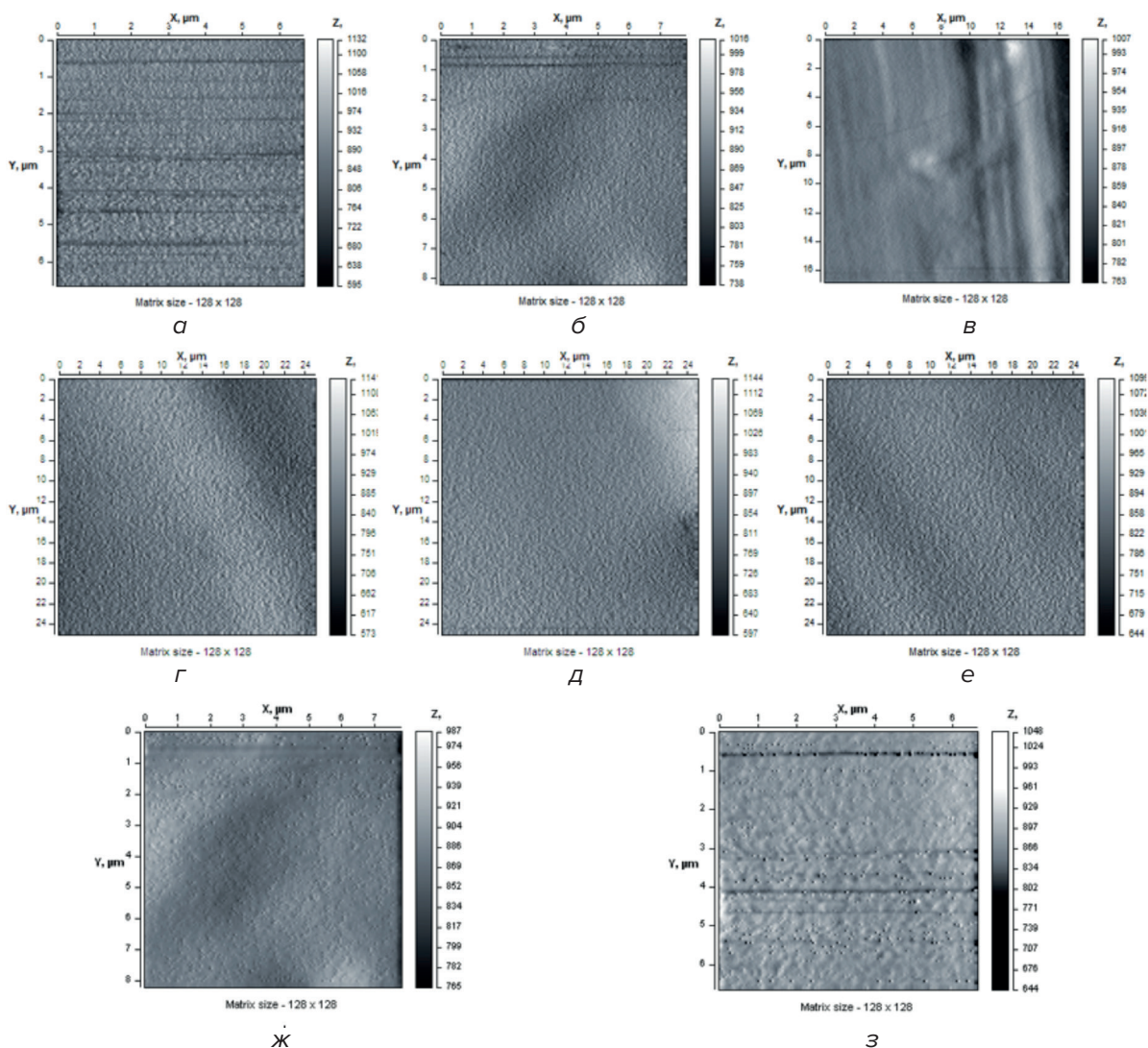


Рис. 3. Морфология поверхностей покрытий фторсодержащих олигомеров AlTiN, сформированных на субстратах на основе алтинов. Количество обработок в растворе фторсодержащего олигомера $n = 3$:

a – композиционное покрытие № 1; $б$ – композиционное покрытие № 2;
 $в$ – композиционное покрытие № 3; $г$ – композиционное покрытие № 7; $д$ – композиционное покрытие № 4; $е$ – композиционное покрытие № 5; $ж$ – композиционное покрытие № 6;
 $з$ – композиционное покрытие № 8 (табл. 1). Поле сканирования 24×24 мкм

Формирование покрытий алтинов (соединений вида алюминий-титан-азот) на поверхности стали Р6М5 позволило увеличить значения микротвердости модифицируемых стальных субстратов в 1,3–3 раз в зависимости от толщины сформированного защитного слоя (рис. 4).

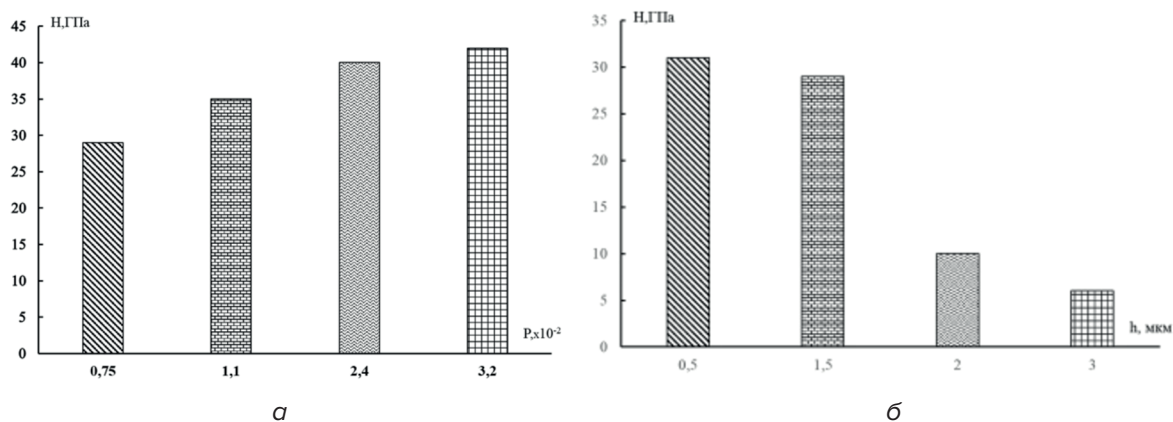


Рис. 4. Зависимость микротвердости покрытия на основе алтинов от давления реакционного газа в вакуумной камере (а) и глубины внедрения индентора (б):
 а – $0,75 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$; $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$; $2,4 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$; $3,2 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$;
 б – давление газов в вакуумной камере – $0,75 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$

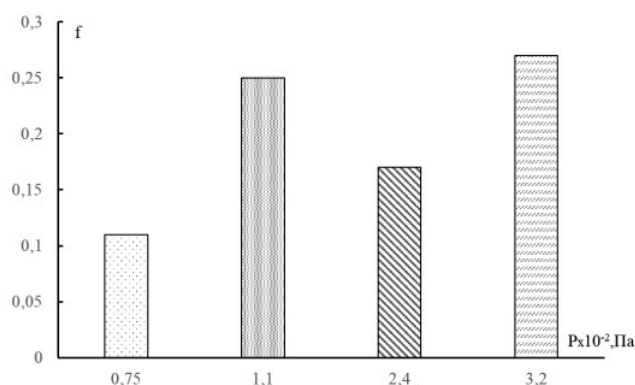


Рис. 5. Значения коэффициента трения пары алтин-ШХ15 от значения давления реакционного газа в вакуумной камере

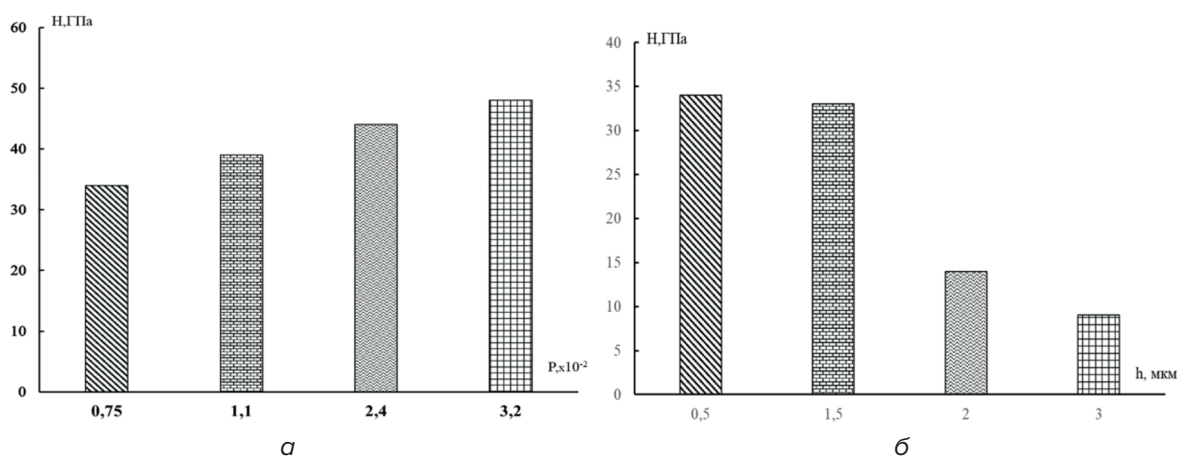


Рис. 6. Зависимость микротвердости покрытия на основе алтинов, модифицированных фторсодержащими олигомерами (количество обработок в растворе ФСО $n = 3$), от давления реакционного газа в вакуумной камере (а) и глубины внедрения индентора (б)

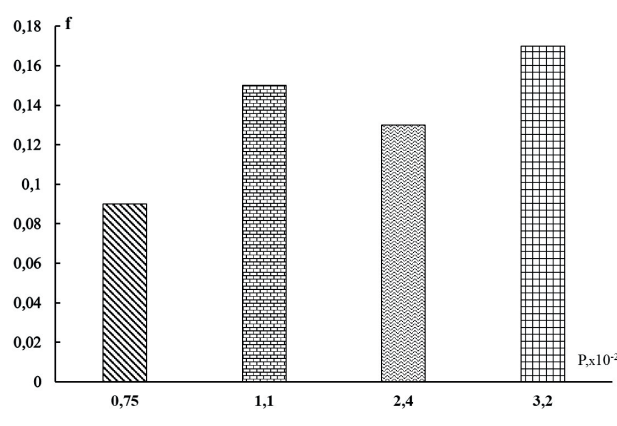


Рис. 7. Значения коэффициента трения пары алтин, модифицированный фторсодержащими олигомерами (количество обработок в растворе ФСО $n = 3$) – ШХ15 от значения давления реакционного газа в вакуумной камере

Согласно данным, представленным на рис. 4, происходит увеличение значений микротвердости покрытий с увеличением давления реакционных газов в объеме вакуумной камеры. Это может быть связано с тем, что при высоком вакууме в камере происходит уменьшение размеров столбчатых структур, формирующих данное покрытие, т. е. происходит процесс наподобие дисперсионному упрочнению, что и сказывается на прочностных характеристиках соединений алюминий–титан–азот, формируемых при давлении в камере $3,2 \cdot 10^{-3}$ Па. Изменение твердости покрытий алюминий–титан–азот по толщине показывает относительную глубину модифицирования сталей Р6М5. Согласно полученных данных, проведенных с использованием микродюрометрического анализа, толщина модифицированного слоя составляет около 3 мкм при давлении в вакуумной камере реакционных газов $0,75 \cdot 10^{-3}$ Па. Оптимальная толщина антифрикционного и защитного слоя находится в пределах 1,5 мкм. После чего наблюдается быстрое снижение значений микротвердости исследуемого покрытия. Предложенные составы покрытий использовали для создания защитных антифрикционных слоев для увеличения эксплуатационного ресурса обрабатывающего инструмента, применяемого для обработки изделий из легкого бетона. Установлено увеличение значений износостойкости сверл и фрез с покрытием на основе алтинов в 1,3–2,2 раза при обработке бетонных изделий. Дополнительная обработка покрытий алтинов фторсодержащими олигомерами приводит к возрастанию значений микротвердости, а также существенному снижению коэффициента трения (рис. 5–7). Данные эффекты обусловлены хемосорбционным взаимодействием фторорганических соединений с керамическим покрытием на основе алтинов, залечиванием микродефектов, а также низким сопротивлением сдвигу между слоями фторорганического соединения [11–12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных исследований установлено, что формирование трехкомпонентных покрытий на основе алюминия, титана и азота позволяет сформировать высокотвердые покрытия даже при малых значениях реакционного газа в вакуумной камере, толщина эффективного слоя, сохраняющего значения высокотвердого покрытия, составляет $\sim 1,5$ мкм. Затем значения микротвердости резко снижаются до значений равных значению базового материала (стали Р6М5), что соответствует толщине покрытия 3 мкм. Морфология формируемых покрытий зависит как от потенциала подаваемого на подложку, так и от давления реакционных газов в вакуумной камере. Коэффициент трения покрытий на основе AlTiN зависит от величины вакуума, который создавался

при формировании данного типа покрытий. Модифицирование покрытий AlTiN фторсодержащими олигомерами приводит в общем случае к увеличению значений микротвердости на 12–17 % и снижению коэффициента трения в 1,4–2 раза. Данный эффект обусловлен хемосорбционным взаимодействием фторсодержащих покрытий с субстратом на основе алтинов, залечиванием микро- и нанодфектов в поверхностных слоях соединений AlTiN.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schalk, N. Hard coatings for cutting applications: physical vs. chemical vapor deposition and future challenges for the coatings community / N. Schalk, M. Tkadletz, C. Mitterer // *Surf. Coat. Technol.* – 2022. – Vol. 429. – P. 127949.
2. Recent advances and strategies for high-performance coatings / Y. X. Ou [et al.] // *Prog. Mater. Sci.* – 2023. – Vol. 136 (17). – P. 101125.
3. PalDey, S. Single layer and multilayer wear resistant coatings of – (Ti,Al)N: a review / S. PalDey, S. C. Deevi // *Mater. Sci. Eng., A.* – 2003. – Vol. 342, iss. 1–2. – Pp. 58–79.
4. Liu, Z.-J. Hardening mechanisms of nanocrystalline Ti–Al–N solid solution films / Z.-J. Liu, P. W. Shum, Y. G. Shen // *Thin Solid Films.* – 2004. – Vol. 468, iss. 1–2. – Pp. 161–166.
5. Thermal stability and oxidation resistance of Ti–Al–N coatings / L. Chen [et al.] // *Surf. Coat. Technol.* – 2012. – Vol. 206, iss. 11–12. – Pp. 2954–2960.
6. Enhanced thermal stability and fracture toughness of TiAlN coatings by Cr, Nb and V-alloying / Y. H. Chen [et al.] // *Surf. Coat. Technol.* – 2018. – Vol. 342. – Pp. 85–93.
7. Thermal stability, mechanical properties, and tribological performance of TiAl_xN coatings: understanding the effects of alloying additions / W. Y. H. Liew [et al.] // *J. Mater. Res. Technol.* – 2022. – Vol. 17. – Pp. 961–1012.
8. Овчинников, Е. В. Триботехнические характеристики плазмохимических покрытий AlTiN / Е. В. Овчинников, Н. М. Чекан, И. П. Акула // *Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии.* – 2014. – № 1 (303). – С. 55–63.
9. Improved adhesion and cutting performance of AlTiSiN coatings by tuning substrate bias voltage combined with Ar ion cleaning pre-treatment / G. Fei [et al.] // *Ceram. Int.* – 2018. – Vol. 44. – Pp. 18894–18902.
10. Морфологические особенности высокоэнтропийных вакуумных покрытий / Е. В. Овчинников [и др.] // *Прогрессивные технологии и системы машиностроения.* – 2023. – № 2 (81). – С. 35–44.
11. Effect of structure of fluorine-containing oligomers on frictional behavior of slow-speed units / V. A. Struk [et al.] // *Journal of Friction and Wear.* – 1996. – Vol. 17. – № 3. – Pp. 101–105.
12. Tribotechnical characteristics of fluorine-containing coatings / Y. Eismont [et al.] // *Proceedings of 9th International Scientific Conference, BALTTTRIB, 2017.* – 9. – Pp. 1–6.

REFERENCES

1. Schalk N., Tkadletz M., Mitterer C. Hard coatings for cutting applications: physical vs. chemical vapor deposition and future challenges for the coatings community. *Surf. Coat. Technol.*, 2022, vol. 429, p. 127949.
2. Ou Y. X., et al. Recent advances and strategies for high-performance coatings. *Prog. Mater. Sci.*, 2023, vol. 136 (17), p. 101125.
3. PalDey S., Deevi S. C. Single layer and multilayer wear resistant coatings of – (Ti,Al)N: a review. *Mater. Sci. Eng., A.*, 2003, vol. 342, iss. 1–2, pp. 58–79.
4. Liu Z.-J., Shum P. W., Shen Y. G. Hardening mechanisms of nanocrystalline Ti–Al–N solid solution films. *Thin Solid Films*, 2004, vol. 468, iss. 1–2, pp. 161–166.
5. Chen L., et al. Thermal stability and oxidation resistance of Ti-Al-N coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 2012, vol. 206, iss. 11–12, pp. 2954–2960.
6. Chen Y. H., et al. Enhanced thermal stability and fracture toughness of TiAlN coatings by Cr, Nb and V-alloying. *Surf. Coat. Technol.*, 2018, vol. 342, pp. 85–93.
7. Liew W. Y. H., et al. Thermal stability, mechanical properties, and tribological performance of TiAl_xN coatings: understanding the effects of alloying additions. *J. Mater. Res. Technol.*, 2022, vol. 17, pp. 961–1012.
8. Auchynnikau Y. V., Chekan N. M., Akula I. P. Tribological characteristics of plasma-chemical AlTiN coatings [Триботехнические характеристики плазмохимических покрытий AlTiN] *Fundamental'nye i*

- prikladnye problemy tekhniki i tekhnologii* [Fundamental and Applied Problems of Engineering and Technology], 2014, N° 1 (303), pp. 55–63. (in Russian).
9. Fei G., et al. Improved adhesion and cutting performance of AlTiSiN coatings by tuning substrate bias voltage combined with Ar ion cleaning pre-treatment. *Ceram. Int.*, 2018, vol. 44, pp. 18894–18902.
 10. Auchynnikau Y. V., et al. Morphological features of high-entropy vacuum coatings [Morfologicheskie osobennosti vysokoentropiinykh vakuumnykh pokrytii]. *Progressivnye tekhnologii i sistemy mashinostroeniia* [Progressive Technologies and Mechanical Engineering Systems], 2023, N° 2 (81), pp. 35–44. (in Russian).
 11. Struk V. A., Bogdanovich P. N., Ovchinnikov E. V., Gubanov V. A., Boiko Yu. C. Effect of structure of fluorine-containing oligomers on frictional behavior of slow-speed units. *Journal of Friction and Wear*, 1996, vol. 17, N° 3, pp. 101–105.
 12. Eisymont Y., Auchynnikau Y., Gubanov V., Juciene M. Tribotechnical characteristics of fluorine-containing coatings. *Proceedings of 9th International Scientific Conference, BALTRIB 2017*, 9, 2017, pp. 1–6

Статья поступила в редакцию 09.07.2025 г.

РАВНОКАНАЛЬНОЕ УГЛОВОЕ ПРЕССОВАНИЕ ПРИ УЛЬТРАЗВУКОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

¹В. В. Рубаник, ¹М. С. Ломач,
¹В. В. Рубаник мл., ²С. В. Гусакова

¹Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси,
г. Витебск, Республика Беларусь,

²Белорусский государственный университет,
г. Минск, Республика Беларусь

Разработан метод равноканального углового прессования (РКУП), в котором используется мощное ультразвуковое воздействие на волновод-матрицу. Ключевым отличием метода является возбуждение ультразвуковых колебаний (УЗК) непосредственно в матрице, которая одновременно выполняет роль волновода УЗК. Это в отличие от передачи колебаний через пуансон обеспечивает более эффективное воздействие УЗК как на материал в зоне деформации, так и силы трения. В результате усилие прессования для цинка и алюминиевого сплава А7 снижается в 1,5 и более раза, что по сравнению с РКУП без УЗК значительно превосходит результаты в случае подведения УЗК к пуансону, когда снижение усилия составляет всего 15 %. Также улучшается структура материала и его физико-механические свойства.

Ключевые слова: объемное наноструктурирование, интенсивная пластическая деформация, равноканальное угловое прессование, ультразвуковые колебания, усилие прессования, зеренная структура, цинк, алюминий

ULTRASONIC-ASSISTED EQUAL CHANNEL ANGULAR PRESSING

¹V. V. Rubanik, ¹M. S. Lomach,
¹V. V. Rubanik Jr., ²S. V. Gusakova

¹Institute of Technical Acoustics of the National Academy of Sciences of Belarus,
Vitebsk, Belarus,

²Belarusian State University,
Minsk, Republic of Belarus

A method of equal-channel angular pressing (ECAP) has been developed applying a powerful ultrasonic action on a waveguide – a matrix. The excitation of ultrasonic vibrations (USV) directly in the matrix which acts as a waveguide for USV is the key difference of the method. This method, instead of the transmission of vibrations through the punch, allows the ultrasonic

vibrations to directly affect the material in the deformation zone and the friction force. The pressing force for zinc and aluminum alloy A7 is reduced by 1.5 times or more, which, compared to ECAP without USV, significantly exceeds the results of applying USV to the punch, when the force reduction is only 15 %. The structure of the material and its physical and mechanical properties are also improved.

Key words: bulk nanostructuring, severe plastic deformation, equal angular pressing, ultrasonic vibrations, pressing force, grain structure, zinc, aluminum

e-mail: ita@vitebsk.by

Наноструктурированные материалы находятся в центре внимания современных исследований в области материаловедения. Этот интерес обусловлен как их уникальными механическими свойствами, превосходящими характеристики обычных материалов, включая прочность, твердость и пластичность, так и возможностью применения новых методов для их производства. В частности, методы интенсивной пластической деформации (ИПД) рассматриваются как перспективный путь к созданию таких материалов. Наиболее распространены и изучены два метода ИПД: равноканальное угловое прессование (РКУП) [1] и кручение под высоким давлением (КВД) [2] (рис. 1).

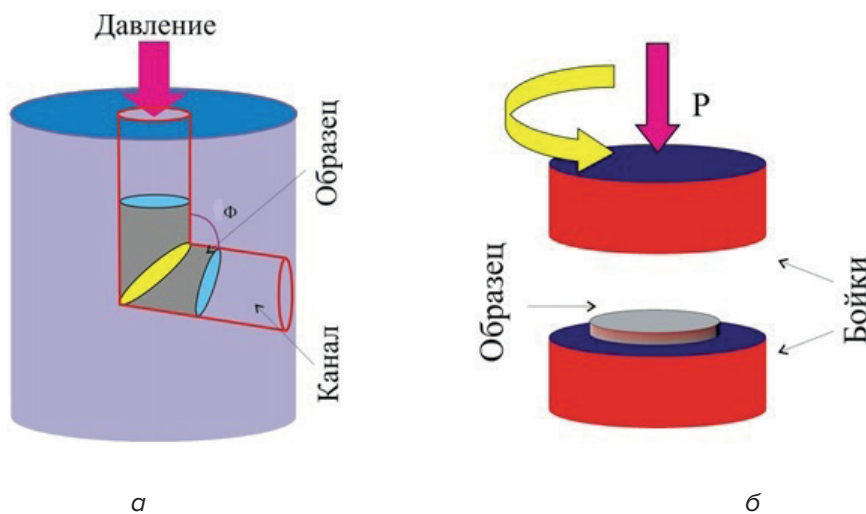


Рис. 1 Схемы интенсивной пластической деформации:

а – равноканальное угловое прессование; б – кручением под высоким давлением

РКУП – это метод интенсивной пластической деформации образцов, предложенный В. М. Сегалом с сотрудниками, с помощью которого стало возможно получать заготовки с мелкозернистой структурой [1]. С начала 90-х годов Р. З. Валиевым и другими исследователями этот способ стал применяться для ИПД с целью получения субмикронных и наноразмерных металлических структур [3]. Метод РКУП заключается в осуществлении деформации путем продавливания заготовки через два пересекающихся под углом Φ постоянного поперечного сечения канала. В результате металлические образцы подвергаются сдвиговой деформации в зоне пересечения каналов, что приводит к морфологически однородному уменьшению размеров зерен и изменению их формы, структуры, а также физико-механических свойств [4].

Ультрамелкозернистая структура образцов с преимущественно большеугловыми разориентировками границ зерен, полученных методом РКУП, зависит от многих параметров: числа проходов, маршрута, температуры деформации, угла пересечения каналов, радиуса закругления в месте пересечения каналов, скорости прохода образ-

ца, материала образца, вида смазки [3, 5]. РКУП как метод ИПД является эффективным для измельчения зерна, но обычно для получения равноосной и ультрамелкозернистой микроструктуры требуется не менее шести проходов, поэтому сокращение числа проходов РКУП для той же степени измельчения было бы полезным для практического применения. Для этой цели в институте технической акустики Национальной академии наук Беларуси было предложено интенсификацию процесса РКУП с помощью ультразвукового воздействия.

В данной работе приводятся результаты исследования влияния ультразвука на силовые характеристики интенсивной пластической деформации методом равноканального углового прессования металлических материалов и их свойства.

В качестве образцов для РКУП были выбраны прутки чистого цинка: 99,9 в мас. % и алюминиевого сплава А7 стандартного химического состава (ГОСТ 11069-2001) диаметром 5 мм и длиной 20 мм. Процесс РКУП осуществляли при температуре 20–22 °С со скоростью перемещения пуансона 4–10 мм/с. [6]. Источником УЗК служил ультразвуковой генератор мощностью 4,0 кВт с магнитострикционным преобразователем ПМС-15А-18. Амплитуда колебаний на торце волновода-матрицы составляла до 30 мкм, частота колебаний ~ 18 кГц. При прессовании образцов использовали графитовую смазку.

Структуру образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе марки LEO1455VP (Германия) (СЭМ). Полученные растровые электронно-микроскопические изображения были адаптированы к программной среде NEXSYS ImageExpert Pro 3. Зеренная структура исследовалась методом дифракции обратно отраженных электронов (EBSD) реализованного с помощью дифракционной приставки фазового анализа HKL EBSD Premium System Channel5 (Великобритания) к СЭМ. Для определения ориентации зеренной структуры шлифы образцов приготавливали в продольном направлении. При помощи микротвердомера PMT-ЗМ была определена микротвердость образцов цинка и алюминиевого сплава А7 после обычного РКУП и с УЗК. Значение микротвердости определяли по методу Виккерса при нагрузке 0,196 Н.

Применение ультразвуковых колебаний в процессе равноканального углового прессования. Высокая энергоемкость, низкая эффективность из-за сильного трения между образцом и каналами матрицы и как следствие недолговечность оснастки является одним из основных недостатков РКУП. Одним из способов снижения деформационных усилий при обработке металлов давлением (ОМД) является использование ультразвуковых колебаний. При этом известно, что ультразвуковое воздействие в процессе ОМД приводит и к изменению структуры и физико-механических свойств металлических материалов. В зависимости от частоты, амплитуды УЗК, локальности его воздействия можно достичь как упрочнения металла, так и его разупрочнения [7].

ОМД с наложением УЗК широко начали применять после открытия Ф. Блага и Б. Лангенекера акустопластического эффекта [8]. Эффект заключался в резком снижении напряжения пластического течения металла при ультразвуковом воздействии. Степень снижения зависит от многих факторов и в первую очередь от мощности ультразвукового воздействия и технологических параметров процессов ОМД. При этом колебательная скорость ультразвукового инструмента должна быть намного выше скорости деформации металла [9, 10]. С этой точки зрения РКУП является идеальным процессом для интенсификации его с помощью УЗК, так как скорости прессования небольшие (кроме РКУП взрывом), а силы трения велики, т. е. ультразвуковые колебания, снижая силы трения, должны влиять как на силовые условия протекания процесса равноканального углового прессования, так и на свойства получаемых заготовок [9, 10]. Однако, несмотря на очевидность эффективности ультразвукового воздействия на РКУП ультразвуковые колебания в данном процессе до недавнего времени не применяли из-за сложности ввода их в очаг деформации.

Авторы [11, 12] изучали уменьшение силы трения скольжения металлов с помощью продольных и поперечных ультразвуковых колебаний. Результаты их исследования показали, что колебания в продольном и поперечном направлении можно использовать для значительного уменьшения сил трения скольжения между взаимодействующими поверхностями. В работах [13, 14] численно исследовался эффект от наложения ультразвуковых колебаний на пуансон во время процесса РКУП. Их расчеты показали, что происходит уменьшение силы деформирования, которое зависит от амплитуды колебаний и скорости перемещения пуансона. Действительно, результаты экспериментальных исследований РКУП алюминиевого сплава с воздействием УЗК на деформируемый металл через пуансон подтвердили, что ультразвуковое воздействие снижает усилие прессования до 10 % [14]. При этом значительное влияние на снижение усилия прессования оказывает частота и амплитуда УЗК [14–16]. Использование УЗК при РКУП приводит к увеличению предела текучести, предела прочности и твердости металлических материалов [15, 17]. Недостатком предложенного способа ультразвукового воздействия на РКУП является его низкая эффективность [13, 14, 17]. Это связано с невозможностью ввода в очаг деформации значительной ультразвуковой энергии через пуансон, который является элементом акустической системы – волноводом продольных УЗК.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Процесс РКУП проводили на разработанном оригинальном устройстве ультразвукового РКУП [6] на научно-производственных площадях в ИТА НАН Беларуси (рис. 2).

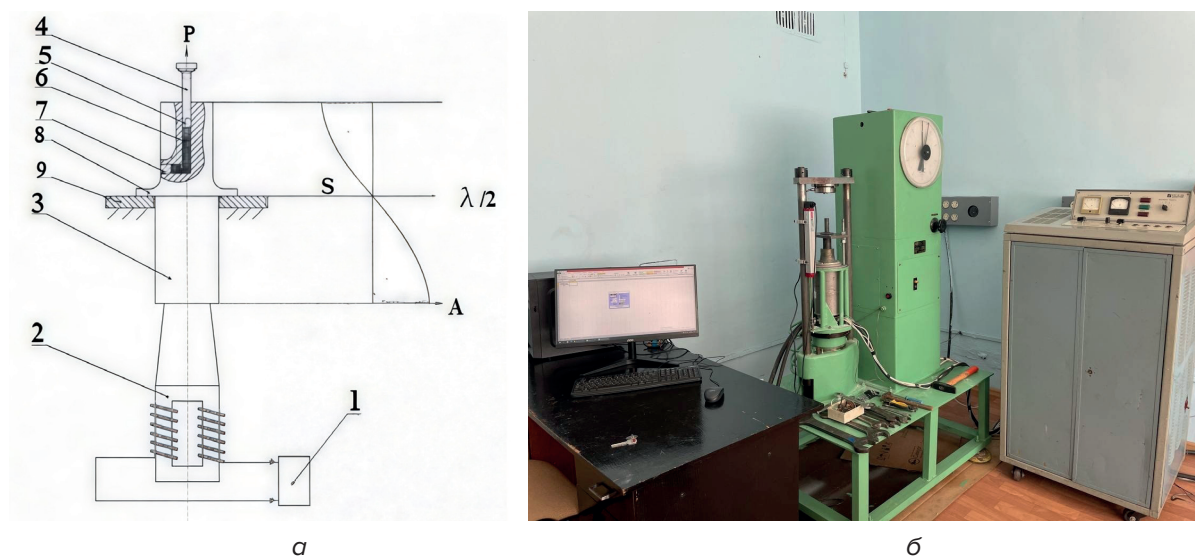


Рис. 2. Установка ультразвукового РКУП:

а – схема акустического узла; *б* – вид установки ультразвукового РКУП

1 – ультразвуковой генератор; 2 – магнитострикционный преобразователь; 3 – волновод-матрица; 4 – пуансон; 5 – входной канал; 6 – образец; 7 – выходной канал; 8 – элемент крепления; 9 – станина; A – амплитуда колебаний, S – узловая плоскость волновода-матрицы

Методика ультразвукового процесса равноканального углового прессования представляла собой следующее: образец 6 (рис. 2*а*) размещают во входном канале 5 волновода-матрицы 3, включают ультразвуковой генератор 1, который формирует и подает электрические сигналы заданной частоты с регулируемой мощностью на магнитострикционный преобразователь 2, который преобразует эти сигналы в продольные механические колебания той же частоты, которые передаются на присоединенный к

нему волновод-матрицу 3. Настройками ультразвукового генератора 1 выбирают требуемую мощность излучения (амплитуду колебаний) и резонансную частоту, обеспечивающую возникновение стоячих волн в волноводе-матрице. При помощи пресса (на рис. 2а он не отображен) (направление давления пресса P соосно перемещению заготовки во входном канале) приводят в движение пуансон и осуществляют перемещение заготовки из входного канала в выходной канал, расположенный по отношению к нему под заданным углом деформации (в данном случае 90°). Элемент крепления при этом обеспечивает неподвижность волновода-матрицы 3 на станине. Расположение же входного канала 5 и выходного канала 7 непосредственно в волноводе-матрице 3 обеспечивает максимальное воздействие ультразвука на обрабатываемый образец 6. Это приводит к значительному снижению сил трения между поверхностью образца и поверхностями входного и выходного канала, усилия деформации, прилагаемого к пуансону, и повышению степени измельчения кристаллической структуры материала образца.

С использованием компьютерного моделирования: пакет DEFORM 2D и 3D, входящего в состав программного комплекса DEFORM 10.0. был проведен анализ процесса РКУП чистого цинка и алюминиевого сплава А7 с наложением УЗК.

Рис. 3а иллюстрирует схему моделируемого процесса и взаимодействия участвующих в нем объектов при РКУП. В матрице 1 расположены два канала – входной 2 и выходной 3, имеющие одинаковую ширину $d = 5$ мм. Каналы пересекаются между собой под углом 90° , образуя передний 4 и задний 5 углы сопряжения. Во входной канал матрицы помещается прессуемый пластический объект первоначально в виде заготовки, имеющей высоту 20 мм и ширину $d = 5$ мм. Активным элементом является пуансон 7, который движется с постоянной скоростью V . Под нагрузкой пуансона заготовка вытесняется в выходной канал матрицы. Движение пуансона прекращают после того, как он достигнет кромки переднего угла.

Рис. 3б иллюстрирует представление задачи моделирования плоских напряженно-деформированных состояний, в котором компоненты тензоров деформации и компоненты векторов скоростей, имеющие индекс z , имеют нулевые значения. Для нагрузочных характеристик в пакете DEFORM 2D толщина прессуемого материала и оснастки по умолчанию принимается равной единичному размеру $DZ = 1$ мм.

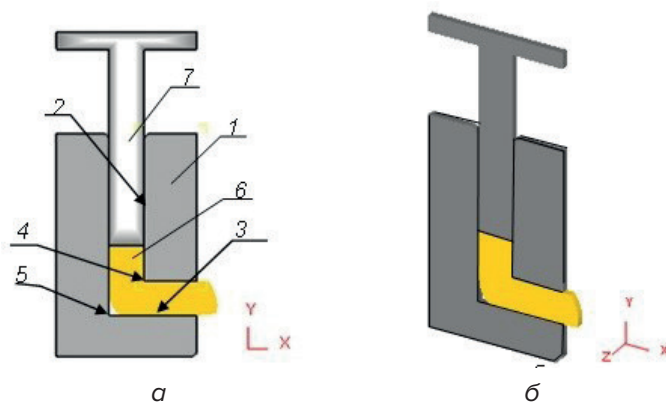


Рис. 3. Схема реализации РКУ прессования – а; модельные представления в рамках плоских напряженно-деформированных состояний – б

В работе [16] получено выражение для усредненной за период колебаний величины силы трения:

$$\bar{F}_T = \mu \frac{2}{\pi} \arcsin \left(\frac{V_0}{a\omega} \right) \cdot F_N = \mu_{\text{uso}} \cdot F_N, \quad (1)$$

где в правую введен коэффициент $\mu_{\text{УЗО}}$, представляющий эффективную величину коэффициента трения, равную

$$\mu_{\text{УЗО}} = \mu \frac{2}{\pi} \arcsin \left(\frac{V_0}{a\omega} \right). \quad (2)$$

В соответствии с (2) проведен расчет эффективных значений коэффициента трения $\mu_{\text{УЗО}}$ в условии наложения ультразвуковых колебаний на матрицу. Исходные данные для расчета были следующие: коэффициент трения скольжения при отсутствии колебаний $\mu = 0,12$; амплитуда ультразвуковых колебаний $A = 25$ мкм; частота колебаний $\nu = 18$ кГц. Скорость перемещения заготовки 4,0 мм/с. Результаты вычисления показывают, что эффективные значения коэффициента трения $\mu_{\text{УЗО}}$ при воздействии ультразвука на два порядка меньше значения коэффициента трения без наложения ультразвука ($\mu = 0,12$). Расчет усилия прессования проводили для скорости перемещения пуансона 4 мм/с и значениях коэффициента трения: $\mu = 0,12$; $\mu = \mu_{\text{УЗО}} = 5,4 \cdot 10^{-4}$ (рис. 4). Соотношение между пиками нагрузки при РКУП без ультразвука и с ультразвуком составляло до 1,65 и более.

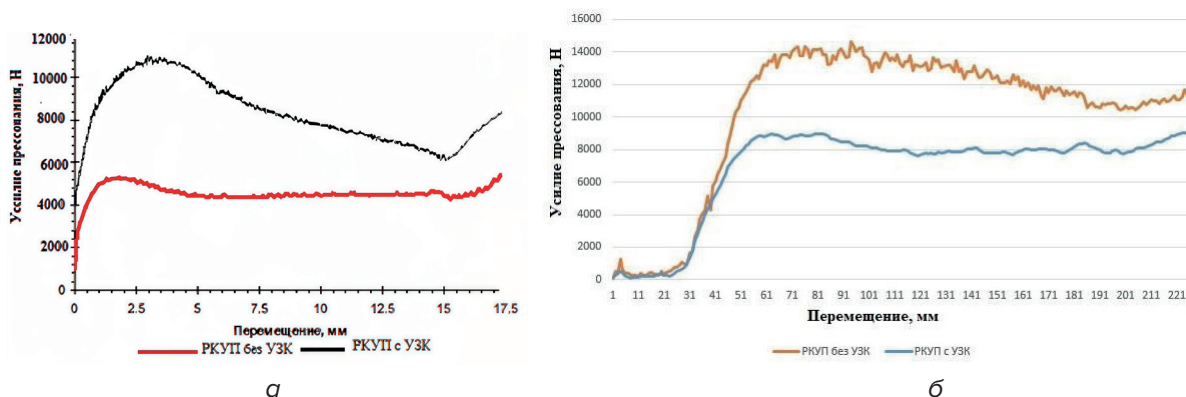


Рис. 4. Расчетная зависимость усилия прессования для обычного и ультразвукового РКУП от перемещения пуансона: а – цинка; б – алюминиевого сплава

Результаты компьютерного моделирования показали, что ультразвуковое воздействие на процесс РКУП может приводить к снижению усилия прессования более чем в 1,5 раза. Это обусловлено уменьшением сил трения скольжения за счет ультразвукового воздействия, что согласуется с данными приведенными в работе [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Экспериментально установлено, что воздействие УЗК на процесс РКУП цинка и алюминиевого сплава А7 приводит к снижению усилия прессования в 1,5 и более раза (рис. 5), что также подтверждает правильность математического моделирования (рис. 4).

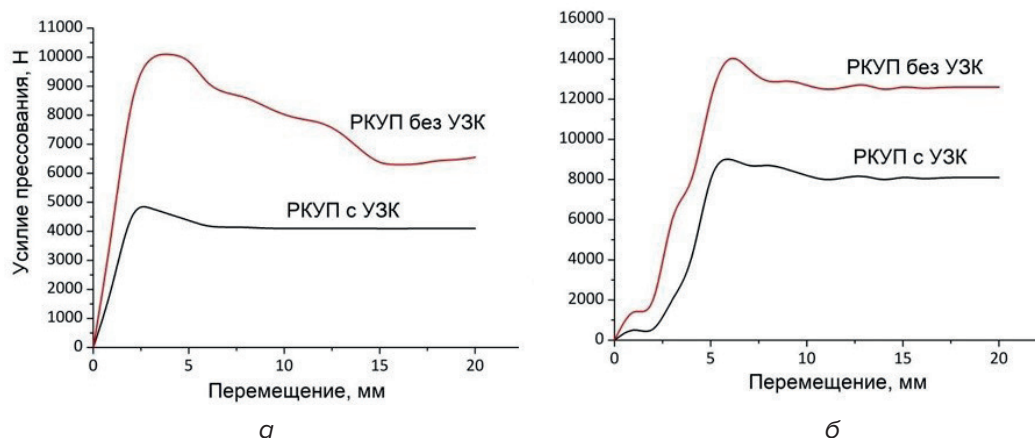


Рис. 5. Зависимость усилия прессования (экспериментальные) от перемещения пуансона:
а – цинка; б – алюминиевого сплава

После одного прохода РКУП с наложением ультразвуковых колебаний (рис. 6 и рис. 7) микроструктура цинка и алюминиевого сплава А7 отличается от микроструктуры цинка и алюминиевого сплава А7, полученного при обычном РКУП и от микроструктуры исходного образца. Происходит измельчение зерен, и зерна приобретают более равноосную форму. Процесс измельчения зерен не зависит от изменения скорости прессования в исследуемом диапазоне скоростей.

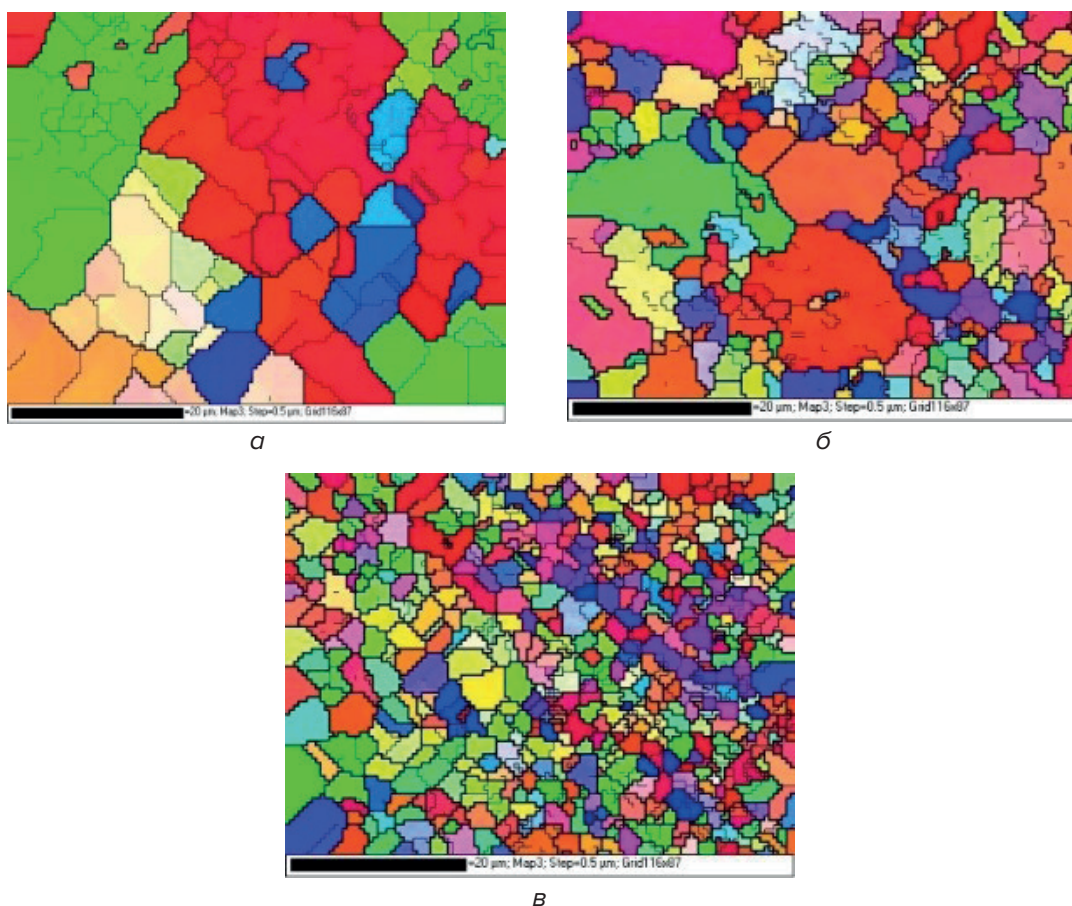


Рис. 6. Зеренная структура цинка:
а – исходный образец; б – 1 проход РКУП без УЗК; в – 1 проход РКУП с УЗК

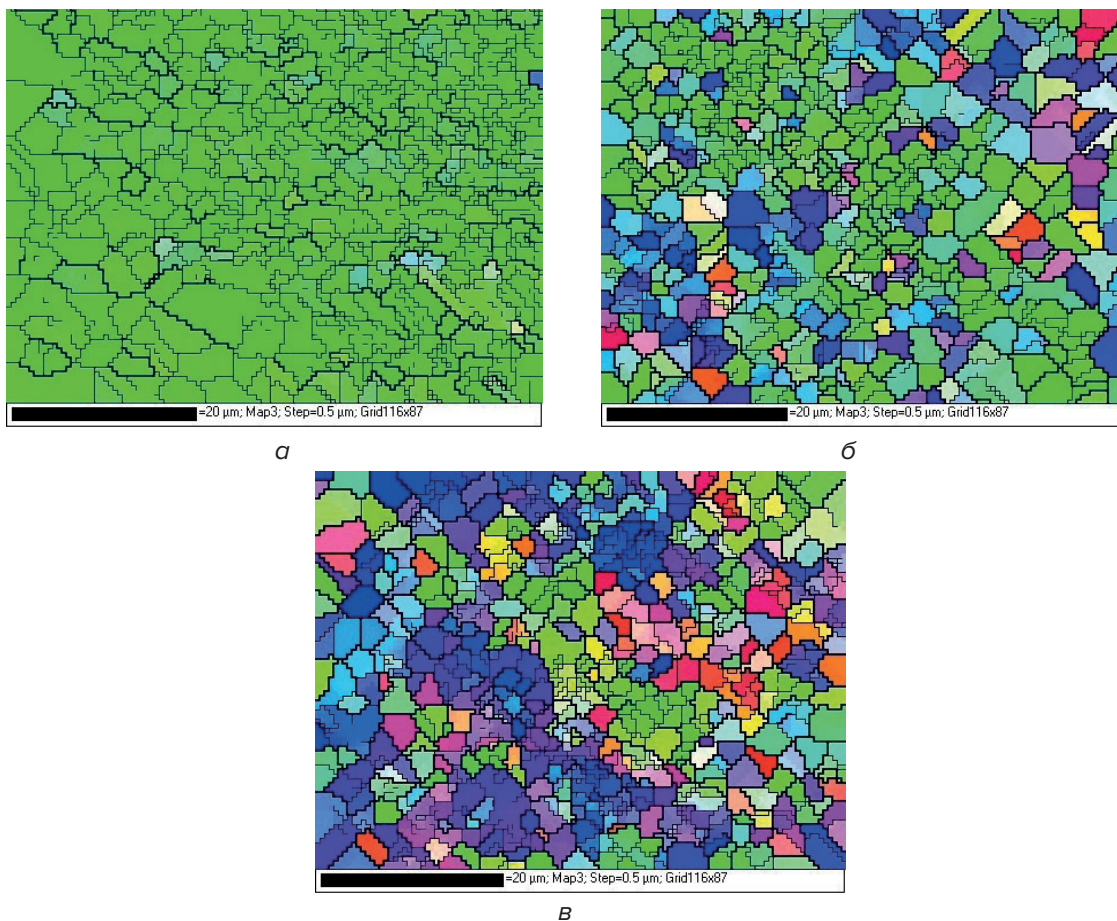
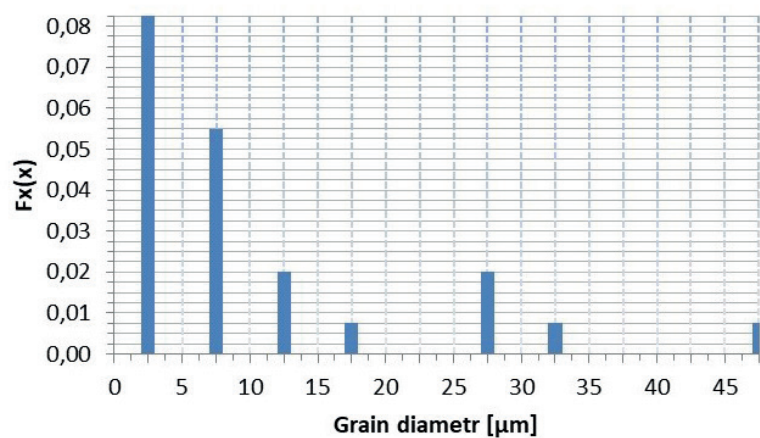


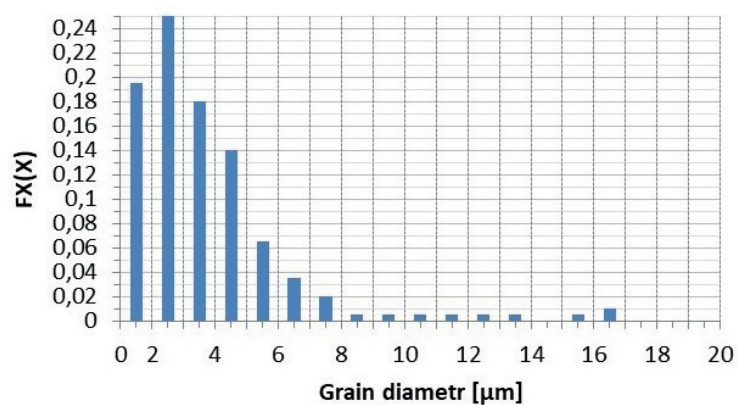
Рис. 7. Зеренная структура алюминиевого сплава:

а – исходный образец; *б* – 1 проход РКУП без УЗК; *в* – 1 проход РКУП с УЗК

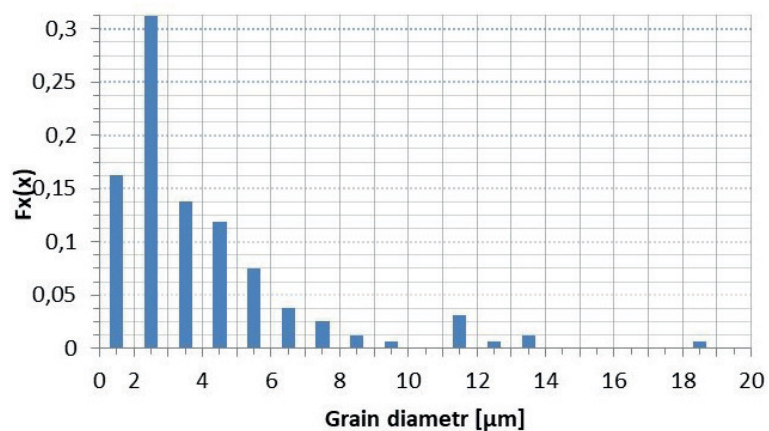
Результаты исследования зеренной структуры цинка и алюминиевого сплава А7 приведены на рис. 8 и рис. 9.



a



б



в

Рис. 8. Гистограммы распределения размера зерен цинка по размерным группам:
a – исходный; *б* – 1 проход РКУП без УЗК; *в* – 1 проход РКУП с УЗК

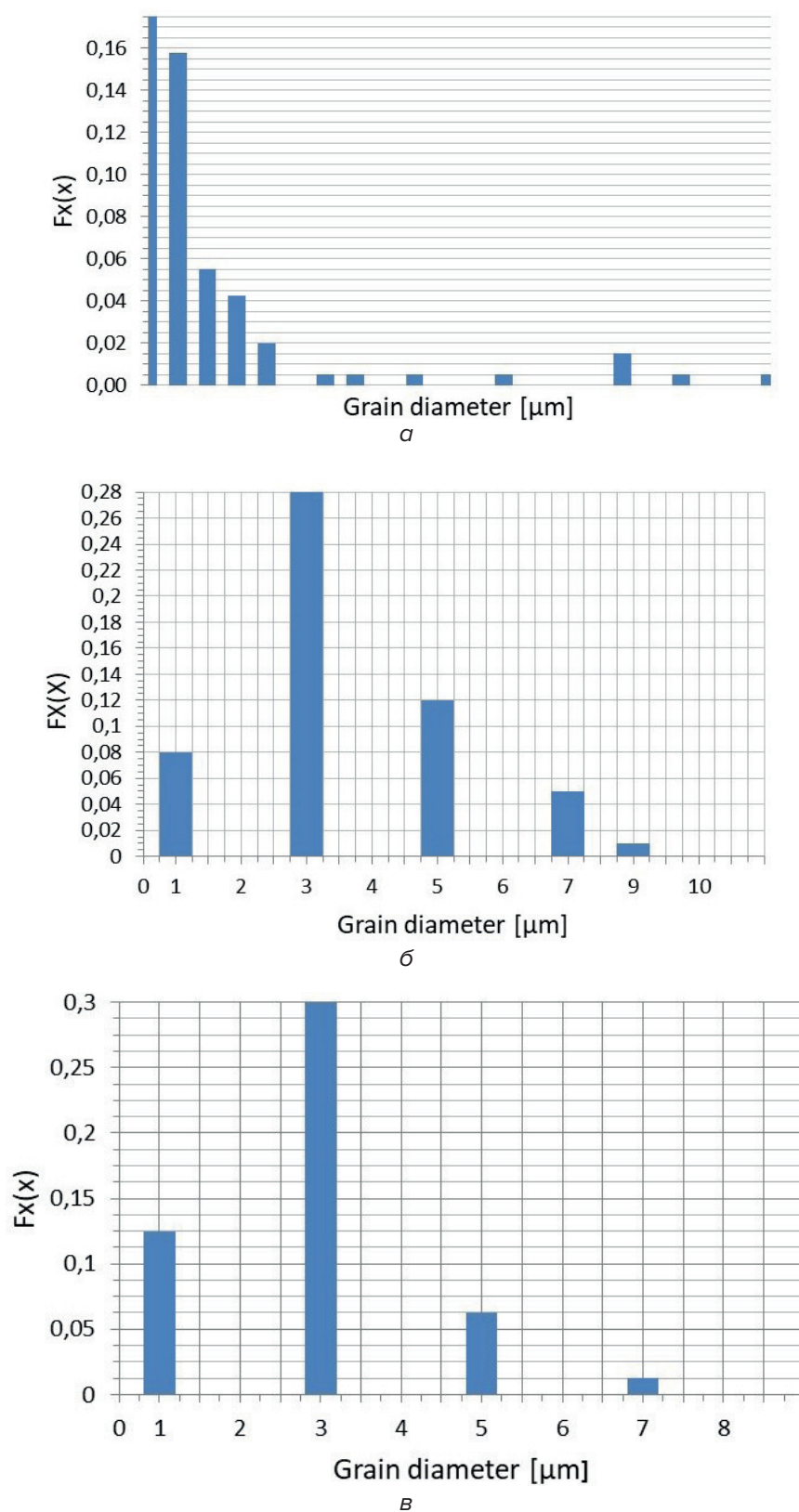


Рис. 9. Гистограммы распределения размера зерен алюминиевого сплава А7 по размерным группам:
 а – исходный; б – 1 проход РКУП без УЗК; в – 1 проход РКУП с УЗК

Исходный цинк имеет средний размер зерна $\sim 10,6$ мкм, однако распределение размеров зерен (рис. 8а) указывает на значительную неоднородность структуры. Деформация методом РКУП приводит к уменьшению среднего размера зерна до 3,6 мкм (рис. 8б), при этом наблюдается формирование мелких зерен на границах крупных (рис. 8б). Наложение ультразвуковых колебаний в процессе РКУП способствует более сильному измельчению зерен, в результате чего средний размер зерна снижается до 2,9 мкм (рис. 8в).

Что касается алюминиевого сплава А7, то средний размер зерна в исходном образце составлял ~ 16 мкм (рис. 9а). Наложение УЗК в процессе РКУП привело к изменению, как размеров, так и формы зерен (рис. 7в). Из анализа гистограмм распределения зерен по размерам следует, что в процессе РКУП происходит их дробление. Средний размер зерна в образце алюминиевого сплава А7 после 1 прохода РКУП без УЗК составил 6,0 мкм (рис. 9б), с УЗК – 3,5 мкм (рис. 9в).

Полученный результат позволяет предположить, что в процессе деформации при воздействии ультразвука активируется движение дислокаций не только в благоприятно ориентированных зернах, но и во всем объеме образцов.

Среднее значение микротвердости для образцов цинка, полученных РКУП с УЗК, составляло $\sim 30,6$ HV, для образцов без УЗК $\sim 26,9$ HV (рис. 10а). Среднее значение микротвердости для образцов А7, полученных РКУП с УЗК составляло $\sim 23,4$ HV, для образцов без УЗК $\sim 19,1$ HV (рис. 10б).

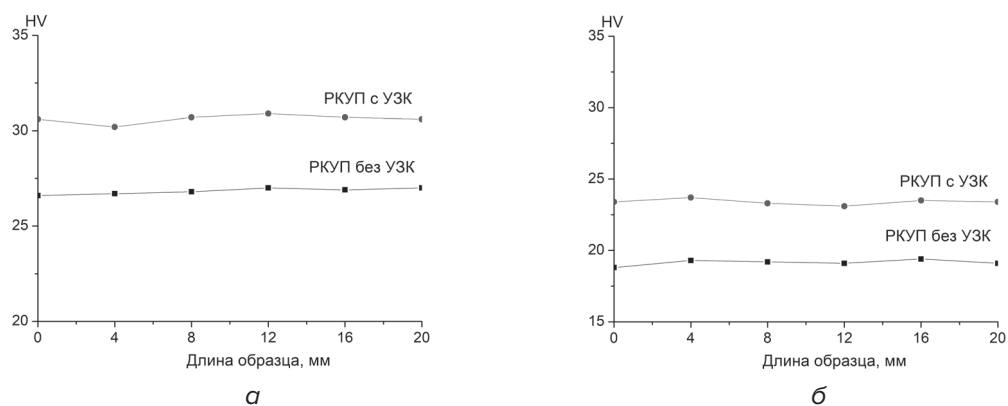


Рис. 10. Значение микротвердости:
а – цинка; б – алюминия после одного прохода РКУП с УЗК и без

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что применение УЗК при РКУП цинка и алюминиевого сплава А7 приводит к снижению усилия прессования более чем в 1,5 раза за счет возбуждения колебаний в самой матрице, которая служит волноводом продольных УЗК. Изменение скорости прессования в диапазоне 4–10 мм/с не влияет на величину усилия прессования.

Применение УЗК в процесс РКУП является эффективным способом изменения структуры металлических материалов: наблюдается уменьшение размера зерен и их кристаллографической ориентировки, повышение механических свойств деформируемого металла. В результате применение УЗК при РКУП позволяет сократить число проходов для получения необходимой структуры, что расширяет практическое использование данного способа прессования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сегал, В. М. Процессы пластического структурообразования металлов / В. М. Сегал, В. И. Резников, В. И. Копылов. – Минск : Наука и техника, 1994. – 231 с.
2. Бриджмен, П. В. Исследование больших пластических деформаций и разрыва / П. В. Бриджмен. – М. : ИЛ, 1955. – 444 с.
3. Валиев, Р. З. Объемные наноструктурные материалы: получение, структура и свойства / Р. З. Валиев, И. В. Александров. – М. : Академкнига, 2007. – 397 с.
4. Investigation of mechanical properties of ECAP processed AL7068 aluminium alloy / B. S. Shivashankara [et al.] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2021. –Vol. 1189 (1). – Pp. 1–7. – DOI: 10.1088/1757-899X/1189/1/012027.
5. Mechanical behaviour of Aluminium Alloy AA6063 processed through ECAP with optimum die design parameters / K. M. Agarwal [et al.] // Advances in Materials and Processing Technologies. – 2022. – Vol. 2. – Pp. 1901–1915. – DOI: 10.1080/2374068X.2021.1878705.
6. Пресс для равноканального углового прессования : полезн. модель ВУ 13457 / В. В. Рубаник, В. В. Рубаник мл., М. С. Ломач, В. Ф. Луцко. – Оpubл. 20.04.2024. – Режим доступа: <https://search.ncip.by/database/index.php?pref=mod&lng=ru&page=3&target=24327>. – Дата доступа: 11.06.2025.
7. Северденко, В. П. Ультразвук и пластичность / В. П. Северденко, В. В. Клубович, А. В. Степаненко. – Минск : Наука и техника, 1976. – 446 с.
8. Langenecker, B. Effects of ultrasound on deformation characteristics of metals / B. Langenecker // IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics. – 1966. – Vol. 13. – No. 1. – Pp. 1–8. –DOI: 10.1109/T-SU.1966.29367.
9. Северденко, В. П. Ультразвук и пластичность / В. П. Северденко, В. В. Клубович, А. В. Степаненко. – Минск : Наука и техника, 1976. – 446 с.
10. Клубович, В. В. Ультразвук в технологии производства композиционных кабелей / В. В. Клубович, В. В. Рубаник, Ю. В. Царенко. – Минск : Беларуская навука, 2012. – 294 с.
11. Kumar, V. C. Reduction of the sliding friction of metals by the application of longitudinal or transverse ultrasonic vibration / V. C. Kumar, I. M. Hutchings // Tribology International. – 2004. – N° 37. – Pp. 833–840.
12. Consolidation of commercial pure aluminum particles by hot ECAP / K. Gudimetla [et al.] // Materials Science and Engineering. – 2018. – Pp. 1–6.
13. Ahmadi, F. Finite element analysis of ultrasonic-assisted equal channel angular pressing / F. Ahmadi, M. Farzin // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science. – 2013. – Vol. 16. – Pp. 249–255. – DOI: 10.1177/0954406213514961.
14. Experimental investigation of ultrasonic assisted equal channel angular pressing process / F. Djavanroodi [et al.] // Archives of Civil and Mechanical Engineering. – 2016. – Vol. 16, no. 3. – Pp. 249–255. – DOI: 10.1016/j.acme.2015.10.001.
15. Shao, Guangda A review on ultrasonic-assisted forming: mechanism, model, and process / Shao Guangda, Li Hongwei, Zhan Mei // Chinese Journal of Mechanical Engineering. – 2021. – Vol. 34, article number 99. – DOI: 10.1186/s10033-021-00612-0.
16. Bagherzadeh, S. Analysis of plastic deformation behavior of ultrafine-grained aluminum processed by the newly developed ultrasonic vibration enhanced ECAP: Simulation and experiments / S. Bagherzadeh, K. Abrinia, Han Qingyou // Journal of Manufacturing Processes. – 2020. – Vol. 50. – Pp. 485–497. – DOI: 10.1016/j.jmapro.2020.01.010.
17. Mechanical Properties and Microstructure of AZ31 Magnesium Alloy Processed by Intermittent Ultrasonic-Assisted Equal Channel Angular Pressing / Wu Bo [et al.] // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2021. – No. 30 (1). – Pp. 346–356. – DOI: 10.1007/s11665-020-05389-2.

REFERENCES

1. Segal V. M., Reznikov V. I., Kopylov V. I. *Protsessy plasticheskogo strukturoobrazovaniya metallov* [Processes of plastic structure formation of metals]. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1994, 231 p. (in Russian).
2. Bridzhmen P. V. *Issledovanie bol'shikh plasticheskikh deformatsii i razryva* [Investigation of large plastic deformations and rupture]. Moscow, IL Publ., 1955, 444 p. (in Russian).
3. Valiev R. Z., Aleksandrov I. V. *Ob"emnye nanostrukturnye materialy: poluchenie, struktura i svoistva* [Bulk nanostructured materials: preparation, structure and properties]. Moscow, Akademkniga Publ., 2007, 397 p. (in Russian).

4. Shivashankara B. S., Gopi K. R., Pradeep S., Raghavendra Rao R. Investigation of mechanical properties of ECAP processed AL7068 aluminium alloy. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2021, vol. 1189 (1), pp. 1–7. DOI: [10.1088/1757-899X/1189/1/012027](https://doi.org/10.1088/1757-899X/1189/1/012027).
5. Agarwal K. M., Tyagi R. K., Choubey V., Saxena K. K. Mechanical behaviour of Aluminium Alloy AA6063 processed through ECAP with optimum die design parameters. *Advances in Materials and Processing Technologies*, 2022, vol. 2, pp. 1901–1915. DOI: [10.1080/2374068X.2021.1878705](https://doi.org/10.1080/2374068X.2021.1878705).
6. Rubanik V. V., Rubanik ml. V. V., Lomach M. S., Lutsko V. F. *Press dlya ravnokanal'nogo uglovo-go pressovaniya* [Press for equal-channel angular pressing]. Useful. model BY 13457. (in Russian). Available at: <https://search.ncip.by/database/index.php?pref=mod&lng=ru&page=3&target=24327> (accessed 11.06.2025).
7. Severdenko V. P., Klubovich V. V., Stepanenko A. V. *Ul'trazvuk i plastichnost'* [Ultrasound and plasticity]. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1976, 446 p. (in Russian).
8. Langenecker B. Effects of ultrasound on deformation characteristics of metals. *IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics*, 1966, vol. 13, no. 1, pp. 1–8. DOI: [10.1109/T-SU.1966.29367](https://doi.org/10.1109/T-SU.1966.29367).
9. Severdenko V. P., Klubovich V. V., Stepanenko A. V. *Ul'trazvuk i plastichnost'* [Ultrasound and plasticity]. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1976, 446 p. (in Russian).
10. Klubovich V. V., Rubanik V. V., Tsarenko Yu. V. *Ul'trazvuk v tekhnologii proizvodstva kompozitsionnykh kabelei* [Ultrasonic processing of materials]. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1981, 294 p. (in Russian).
11. Kumar V. C., Hutchings I. M. Reduction of the sliding friction of metals by the application of longitudinal or transverse ultrasonic vibration. *Tribology International*, 2004, N° 37, pp. 833–840.
12. Gudimetla K., Kumar R., Ravisankar S., Prathipati P. Consolidation of commercial pure aluminum particles by hot ECAP. *Materials Science and Engineering*, 2018, pp. 1–6.
13. Ahmadi F., Farzin M. Finite element analysis of ultrasonic-assisted equal channel angular pressing. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, 2013, vol. 16, pp. 249–255. DOI: [10.1177/0954406213514961](https://doi.org/10.1177/0954406213514961).
14. Djavanroodi F., Ahmadian H., Naseri R., Koohkan K., Ebrahimi M. Experimental investigation of ultrasonic assisted equal channel angular pressing process. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 2016, vol. 16, no. 3, pp. 249–255. DOI: [10.1016/j.acme.2015.10.001](https://doi.org/10.1016/j.acme.2015.10.001).
15. Shao Guangda, Li Hongwei, Zhan Mei. A review on ultrasonic-assisted forming: mechanism, model, and process. *Chinese Journal of Mechanical Engineering*, 2021, vol. 34, article number 99. DOI: [10.1186/s10033-021-00612-0](https://doi.org/10.1186/s10033-021-00612-0).
16. Bagherzadeh S., Abrinia K., Han Qingyou. Analysis of plastic deformation behavior of ultrafine-grained aluminum processed by the newly developed ultrasonic vibration enhanced ECAP: Simulation and experiments. *Journal of Manufacturing Processes*, 2020, vol. 50, pp. 485–497. DOI: [10.1016/j.jmapro.2020.01.010](https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.01.010).
17. Wu Bo, Lu Jianxun, Wu Zhaozhi, Wu Xiaoyu, Lou Yan, Ruan Shuangchen. Mechanical Properties and Microstructure of AZ31 Magnesium Alloy Processed by Intermittent Ultrasonic-Assisted Equal Channel Angular Pressing. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2021, no. 30(1), pp. 346–356. DOI: [10.1007/s11665-020-05389-2](https://doi.org/10.1007/s11665-020-05389-2).

Статья поступила в редакцию 30.06.2025 г.

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Азаров С. М., Дробыш А. А., Михасик Е. И.</i> Спеченные материалы на основе тугоплавких неметаллических волокон с высокопроницаемой системой транспортных пор.....	6
<i>Азаров С. М., Дробыш А. А., Михасик Е. И.</i> Исследование характеристик пористых структур, сформированных спеканием волокон <i>E</i> -стекла.....	12
<i>Азаров С. М., Петюшик Е. Е., Дробыш А. А., Кашуба К. С.</i> Формование пористых материалов прокаткой уплотняемых гранул на основе базальтового волокна.....	19
<i>Акула И. П., Чекан Н. М., Залесский В. Г., Хома М. Ю.</i> Ионно-плазменные процессы формирования структуры тонких покрытий <i>DLC:N</i>	25
<i>Акула И. П., Чекан Н. М., Хома М. Ю., Рамэш М. Р., Джодараши Ш., Кадоли Р.</i> Упрочнение стали 40Х покрытием <i>ZrCN</i>	35
<i>Буяков А. С., Шмаков В. В., Буякова С. П.</i> Трещиностойкость и стойкость к абразивному изнашиванию композитов $ZrB_2-SiC-TaB_2$ с различным типом структурной организации.....	43
<i>Ван Сяньпэн.</i> Влияние волокон из тростника на свойства пенобетона.....	49
<i>Васильев Л. С., Ломаев И. Л., Ломаев С. Л.</i> Метод построения диаграмм равновесных структурно-фазовых состояний нанокристаллических сплавов.....	62
<i>Волочко А. Т., Зеленин В. А., Марков Г. В., Мельник Н. Ю.</i> Сплавы для формирования жаростойких покрытий системы <i>Ni-Cr-Al-Y</i> методом магнетронного распыления.....	70
<i>Волочко А. Т., Хорт Н. А., Манкевич В. А., Подболотов К. Б.</i> Влияние газовой среды обжига на микроструктуру и фазовый состав строительной керамики.....	79
<i>Гусаров С. В., Хорт Н. А., Азаркова Е. А., Подболотов К. Б.</i> Разработка корундомуллитовых материалов и технологии получения термозащитных огнеупорных керамических изделий.....	89
<i>Завойчинская Э. Б., Лавриков Г. Е.</i> О кривых многоциклового усталости по уровням микротвердости при нерегулярных циклических нагружениях.....	99
<i>Зеленин В. А., Волочко А. Т., Миньков А. Л., Азаркова Е. А.</i> Исследование и разработка технологии формирования сварных соединений монокристаллического кремния с токопроводящими элементами сенсоров.....	110
<i>Зиневич Д. В.</i> Электроосаждение цинк-никелевых покрытий из кислых электролитов: структурные характеристики, механизмы формирования и области применения.....	119
<i>Костюкевич П. А.</i> Влияние условий синтеза, структуры композиционных материалов фенолформальдегидная смола – диоксид кремния на их физико-химические характеристики.....	128
<i>Костюкевич П. А., Кузей А. М.</i> Исследование процессов спекания композиционных материалов фенолформальдегидная смола – ультрадисперсный диоксид кремния....	140
<i>Котков А. В., Волочко А. Т., Турсунов Н. К., Ковалько М. С.</i> Формирование структуры и свойств отливок из синтетических чугунов с использованием вставок-холодильников.....	147
<i>Леонов А. А., Денисов В. В., Денисова Ю. А., Савчук М. В., Егоров А. О., Савостиков В. М., Винокуров З. С., Шмаков А. Н.</i> In situ исследования с использованием синхротронного излучения процессов фазообразования, формирования текстуры и микродеформаций в покрытии <i>TiCrN</i> при его синтезе вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом.....	155

Леонов А. А., Денисова Ю. А., Денисов В. В., Островерхов Е. В., Тищенко В. Н., Савчук М. В. Формирование азотированных слоев на поверхности штамповой стали Х12МФ в плазме самостоятельного тлеющего разряда.....	166
Лукьянец М. П., Буяков А. С., Фотин И. А., Шмаков В. В., Буякова С. П. Влияние содержания h-BN на трещиностойкость композитов на основе TiB_2 , ZrB_2 , SiC.....	172
Овчинников Е. В., Григорьева Т. Ф., Сулейманова Л. А., Овчинников А. Е. Триботехнические характеристики механоактивированных фотополимерных материалов.....	181
Палканов П. А., Фомин А. А. Исследование эксплуатационных характеристик нитридных слоев, полученных на инструментальной стали методом высокотемпературного азотирования.....	189
Панин А. В., Казаченок М. С., Прибытков Г. А., Мартынов С. А. Получение металлматричных композитов $Ti-6Al-4V/TiC$ методом проволочной электронно-лучевой аддитивной технологии.....	197
Покровский А. И. Методика выявления микроструктуры деформированного чугуна с использованием цветного термического травления.....	204
Соловей Н. Ф., Короткевич С. В., Шантыко А. С. Разработка комплексных литиевых смазок с функциональными добавками.....	213
Хина Б. Б. Термодинамическая модель для расчета адиабатической температуры горения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза max-фаз в системе $Ti-Al-C$	226
Чекан Н. М., Акула И. П., Овчинников Е. В. Адамчик А. А., Белоусов Д. В. Фторсодержащие сверхтвердые покрытия.....	237
Рубаник В. В., Ломач М. С., Рубаник Мл. В. В., Гусакова С. В. Равноканальное угловое прессование при ультразвуковом воздействии.....	248

CONTENT

<i>Azarau S. M., Drobysh A. A., Mihasik E. I.</i> Sintered materials based on refractory non-metallic fibers with a highly permeable system of transport pore.....	6
<i>Azarau S. M., Drobysh A. A., Mihasik E. I.</i> Research of characteristics of structures with pores formed by sintering of e-glass fibers.....	12
<i>Azarau S. M., Petyushik E. E., Drobysh A. A., Kashuba K. S.</i> Forming porous materials by rolling compactable granules based on basalt fiber.....	19
<i>Akula I. P., Chekan N. M., Zaleski V. G., Khoma M. Yu.</i> Ion-plasma processes of forming the structure of thin DLC:N coatings.....	25
<i>Akula I. P., Chekan N. M., Khama M. Yu., Ramesh M. R., Joladarashi Sh., Kadoli R.</i> Strengthening of 40Cr steel with ZrCN coating.....	35
<i>Buyakov A. S., Shmakov V. V., Buyakova S. P.</i> Fracture toughness and abrasive wear-resistance of ZrB ₂ –SiC–TaB ₂ composites with different types of structural organization.....	43
<i>Wang Xianpeng.</i> The influence of reed fiber on the properties of foam concrete.....	49
<i>Vasiliev L. S., Lomaev I. L., Lomaev S. L.</i> The method of constructing diagrams of equilibrium structural-phase states of nanocrystalline alloys.....	62
<i>Volochko A. T., Zelenin V. A., Markov G. V., Melnik N. Yu.</i> Alloys for forming of heat-resistant Ni–Cr–Al–Y coatings by the magnetron sputtering method.....	70
<i>Valochka A. T., Khort N. A., Mankevich V. A., Podbolotov K. B.</i> Influence of firing gas environment on microstructure and phase composition of building ceramics.....	79
<i>Husarau S. V., Khort N. A., Azarkova E. A., Podbolotov K. B.</i> Development of corundum-mullite materials and production technology for heat-resistant refractory ceramic products.....	89
<i>Zavoychinskaya E. B., Lavrikov G. E.</i> On highcycle fatigue curve by microhardness levels at irregular cyclic loadings.....	99
<i>Zelenin V. A., Volochko A. T., Minkov A. L., Azarkova E. A.</i> Research and development of technology for forming welded joints of monocrystalline silicon with current-conducting elements of sensors.....	110
<i>Zinevich D. V.</i> Electrodeposition of zinc-nickel coatings from acidic electrolytes: structural characteristics, formation mechanisms and applications.....	119
<i>Kostyukevich P. A.</i> Influence of synthesis conditions, structure of composite materials phenolformaldehyde resin – silicon dioxide on their physico-chemical characteristics.....	128
<i>Kostyukevich P. A., Kuzei A. M.</i> Investigation of the sintering processes of composite materials phenolformaldehyde resin – ultradisperse silicon dioxide.....	140
<i>Kotkov A. V., Volochko A. T., Tursunov N. K., Kovalko M. S.</i> Formation of the structure and properties of castings from synthetic cast iron using cooling inserts.....	147
<i>Leonov A. A., Denisov V. V., Denisova Yu. A., Savchuk M. V., Egorov A. O., Savostikov V. M., Vinokurov Z. S., Shmakov A. N.</i> In situ studies using synchrotron radiation of phase formation, texture and microdeformations formation processes in TiCrN coating during its synthesis by vacuum-arc plasma-assisted method.....	155
<i>Leonov A. A., Denisova Yu. A., Denisov V. V., Ostroverkhov E. V., Tishchenko V. N., Savchuk M. V.</i> Formation of nitrided layers on the surface of die steel Cr12MoV in plasma of non-self-sustained glow discharge.....	166

<i>Lukyanets M. P., Buyakov A. S., Fotin I. A., Shmakov V. V., Buyakova S. P.</i> The effect of h-BN content on the fracture toughness of composites based on TiB ₂ , ZrB ₂ , SiC.....	172
<i>Auchynnikau Y. V., Grigoreva T. F., Suleimanova L. A., Auchynnikau A. Y.</i> Tribotechnical characteristics of mechanically activated photopolymer materials.....	181
<i>Palkanov P. A., Fomin A. A.</i> Study of performance characteristics of nitride layers obtained on tool steel by high-temperature nitriding.....	189
<i>Panin A. V., Kazachenok M. S., Pribytkov G. A., Martynov S. A.</i> Fabrication of metal matrix composites Ti–6Al–4V/TiC using wire-feed electron beam additive technology.....	197
<i>Pokrovsky A. I.</i> Methodology for revealing the microstructure of deformed cast iron using color thermal etching.....	204
<i>Solovej N. F., Korotkevich S. V., Shantyko A. S.</i> Development of complex lithium greases with functional additives.....	213
<i>Khina B. B.</i> Thermodynamic model for calculating the adiabatic combustion temperature of self-propagating high-temperature synthesis of max-phases in the Ti–Al–C system.....	226
<i>Chekan N. M., Akula I. P., Auchynnikau Y. V., Adamchik A. A., Beloysov D. V.</i> Fluorine-containing superhard coatings.....	237
<i>Rubanik V. V., Lomach M. S., Rubanik Jr. V. V., Gusakova S. V.</i> Ultrasonic – assisted equal channel angular pressing.....	248

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

- | | |
|---------------------------|--------------------------|
| Baoyu Wang I – 321 | Акула И. П. II – 25 |
| Chao Ye I – 347 | II – 35 |
| Chaoyang Sun I – 321 | II – 237 |
| Chunhui Wang I – 321 | Апишев В. В. I – 164 |
| Haijie Xu I – 347 | Артемчик А. Г. I – 194 |
| I – 355 | Бабич В. Е. I – 6 |
| Jiaxu Liu I – 337 | I – 202 |
| Jing Zhou I – 321 | Багаев С. И. I – 18 |
| Junling Li I – 321 | I – 185 |
| Le Zhu I – 321 | Басалай А. В. I – 164 |
| Lianjing Hao I – 321 | Белоусов Д. В. II – 237 |
| Lingyun Qian I – 321 | Бердиев Д. М. I – 29 |
| Ming Cheng I – 337 | Биленко Э. Г. I – 164 |
| Mingjie Shi I – 337 | Бобарикин Ю. Л. I – 304 |
| Petrenko Vladimir I – 321 | Богданович И. А. I – 211 |
| I – 337 | Босьяков М. Н. I – 39 |
| (см. Петренко В. В) | Брюханова А. О. I – 111 |
| Shaochuan Feng I – 321 | Буяков А. С. II – 43 |
| Shihong Zhang I – 337 | II – 172 |
| Xuedao Shu I – 347 | Буякова С. П. II – 43 |
| I – 355 | II – 172 |
| Zewei Cen I – 347 | Ван Сяньпэн II – 49 |
| Zheng Ma I – 355 | Васильев Л. С. II – 62 |
| Zixuan Li I – 347 | Вегера И. И. I – 39 |
| Адамчик А. А. II – 237 | I – 53 |
| Азаркова Е. А. II – 89 | I – 71 |
| II – 110 | Винокуров З. С. II – 155 |
| Азаров С. М. II – 6 | Власов И. В. I – 83 |
| II – 12 | I – 111 |
| II – 19 | I – 119 |

Волокитин А. В. I – 94	Егоров А. О. I – 283
I – 103	II – 155
Волокитина И. Е. I – 94	Завойчинская Э. Б. II – 99
I – 103	Залесский В. Г. II – 25
Волочко А. Т. II – 70	Зеленин В. А. I – 156
II – 79	II – 70
II – 110	II – 110
II – 147	Зизико А. В. I – 53
Гаан В. В. I – 235	I – 71
Ганиев М. М. I – 53	Зиневич Д. В. II – 119
Горбунов А. В. I – 129	Игнатов Д. Ю. I – 283
I – 144	Изобелло А. Ю. I – 164
Гордиенко А. И. I – 83	Изюмов А. А. I – 185
I – 111	Ильющенко А. Ф. I – 256
I – 119	Кадоли Р. II – 35
Гордиенко Д. Д. I – 194	Казаченок М. С. II – 197
Григорьева Т. Ф. II – 181	Кананович Н. А. I – 173
Гурьянов Д. А. I – 296	Кашуба К. С. II – 19
Гусакова С. В. II – 248	Климова Е. А. I – 18
Гусаров С. В. II – 89	I – 185
Девойно О. Г. I – 129	Коваль Н. Н. I – 283
I – 144	Ковалько М. С. II – 147
Денисов В. В. I – 283	Ковальский С. С. I – 283
I – 289	С. С. I – 289
II – 155	Комаровская В. М. I – 194
II – 166	Королецкий И. А. I – 144
Денисова Ю. А. I – 283	Короткевич С. В. II – 213
I – 289	Костюкевич П. А. II – 128
II – 155	П. А. II – 140
II – 166	Костюченко Ю. А. I – 312
Джодараши Ш. II – 35	Котков А. В. II – 147
Дробов А. Н. I – 18	Кохнюк В. Н. I – 18
I – 185	I – 185
Дробыш А. А. II – 6	Кравцов В. Б. I – 156
II – 12	Кузей А. М. I – 202
II – 19	Кузей А. М. II – 140

- Лавриков Г. Е. II – 99
- Лапковский А. С. I – 129
- Латушкина С. Д. I – 194
- Леонов А. А. I – 283
I – 289
II – 155
II – 166
- Ломаев И. Л. II – 62
- Ломаев С. Л. II – 62
- Ломач М. С. II – 248
- Лукьянец М. П. II – 172
- Малеронок В. В. I – 211
- Манкевич В. А. II – 79
- Манцивода А. Л. I – 312
- Маньковский Д. С. I – 71
- Марков Г. В. II – 70
- Мартынов С. А. II – 197
- Мартьянов Ю. В. I – 304
- Матыс В. Г. I – 173
- Матяс А. Н. I – 225
- Мельник Н. Ю. II – 70
- Милюкова А. М. I – 211
I – 225
- Минько Д. В. I – 235
I – 243
- Миньков А. Л. II – 110
- Михасик Е. И. II – 6
II – 12
- Могдалова А. А. I – 173
- Моисеенко А. Н. I – 39
- Мочайло Е. В. I – 185
- Овчинников А. Е. II – 181
- Овчинников В. И. I – 256
- Овчинников Е. В. II – 181
II – 237
- Олешук И. Г. I – 173
- Опиок А. А. I – 39
- Осипович К. С. I – 296
- Островерхов Е. В. I – 283
II – 166
- Палканов П. А. II – 189
- Панин А. В. II – 197
- Паршутто А. А. I – 18
I – 185
- Петренко В. В. I – 321
I – 337
(см. Petrenko Vladimir)
- Петюшик Е. Е. II – 19
- Пилецкая Л. И. I – 129
- Поболь И. Л. I – 173
- Подболотов К. Б. II – 79
II – 89
- Покровский А. И. II – 204
- Полысаев А. В. I – 53
- Поплавский В. В. I – 173
- Прибытков Г. А. II – 197
- Пушанов А. Н. I – 29
- Рамэш М. Р. II – 35
- Ратников П. Э. I – 144
- Рубаник В. В. I – 266
II – 248
- Рубаник мл. В. В. I – 266
II – 248
- Рудницкий А. Ю. I – 129
I – 144
- Савицкий В. О. I – 266
- Савостиков В. М. I – 289
II – 155
- Савчук М. В. I – 283
I – 289
II – 155
II – 166

- Семенчук В. М. I – 83
 I – 119
 I – 296
- Семенчук Н. В. I – 296
- Сидоренко А. Г. I – 71
- Скосырский А. Б. I – 289
- Смягликов И. П. I – 18
 I – 185
- Соловей Н. Ф. II – 213
- Степанова-Паршута Е. А. I – 18
 I – 185
- Суворова О. Ю. I – 173
- Сулейманова Л. А. II – 181
- Сыртанов М. С. I – 283
- Тересов А. Д. I – 283
- Терещук О. И. I – 194
- Тищенко В. Н. II – 166
- Толочко Н. К. I – 156
- Томило В. А. I – 304
 I – 312
- Турсунов Н. К. II – 147
- Умарова М. А. I – 29
- Федорук Г. Ф. I – 173
- Фомин А. А. II – 189
- Фотин И. А. II – 172
- Хина Б. Б. II – 226
- Хома М. Ю. II – 25
 II – 35
- Хорт Н. А. II – 79
 II – 89
- Цыкунов П. Ю. I – 71
- Чекан Н. М. II – 25
 II – 35
 II – 237
- Чумаевский А. В. I – 296
- Шагиев А. Г. I – 53
- Шантыко А. С. II – 213
- Шелег В. К. I – 129
 I – 243
- Шмаков А. Н. II – 155
- Шмаков В. В. II – 43
 II – 172
- Шпакевич Д. А. I – 129
- Яковлев В. В. I – 283

Научное издание

**СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ И ТЕХНОЛОГИИ
СОЗДАНИЯ И ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ**

Сборник научных трудов

В 2 книгах

Книга 2

Ответственный за выпуск:

И.П. Смягликов

Компьютерная верстка:

Н.В. Побяржина

Подписано в печать 19.09.2025.

Формат $84 \times 108 \frac{1}{16}$. Бумага офсетная. Печать цифровая.

Усл.-печ. л. 28,245. Уч.-изд. л. 22,77.

Тираж 100 экз. Заказ № 294.

ФТИ НАН Беларуси.

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий №1/84 от 13.11.2013.

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий №2/12 от 21.11.2013 г.

ул. Академика Купревича, 10, 220084, г. Минск.